

ZUR ROLLE DER SILBEROXIDE BEI DER HETEROGEN KATALYSIERTEN EPOXIDATION VON ETHYLEN



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

VOM FACHBEREICH CHEMIE
DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT DARMSTADT

ZUR ERLANGUNG DES AKADEMISCHEN GRADES EINES
DOKTOR-INGENIEURS (DR.-ING.)

GENEHMIGTE
DISSERTATION

EINGEREICHT VON
DIPLOM-INGENIEUR ARNDT GRIEBEL
AUS PLETTENBERG

REFERENT:
KOREFERENT:
TAG DER EINREICHUNG:
TAG DER MÜNDLICHEN PRÜFUNG:

PROF. DR.-ING. G. H. VOGEL
PROF. DR. P. CLAUS
07. DEZEMBER 2009
25. JANUAR 2010

DARMSTADT 2010

D 17

Dem aber, der überschwänglich tun kann über alles hinaus, was wir bitten oder verstehen, nach der Kraft, die in uns wirkt, dem sei Ehre in der Gemeinde und in CHRISTUS JESUS zu aller Zeit, von Ewigkeit zu Ewigkeit! Amen.

Brief des APOSTEL PAULUS an die EPHESER, Kapitel 3, Verse 20-21

Mein herzlicher und ehrlicher Dank gilt

Ihnen, HERRN PROFESSOR VOGEL, für die herausfordernde Aufgabe, für Ihre wohlwollende Unterstützung in den allen Phasen der Arbeit, und vor allem für Ihre Geduld in all den Jahren bis zum Schluss.

Ihnen, HERRN PROFESSOR CLAUS, für die freundliche Übernahme des Koreferats, für Ihr inhaltliches Interesse und Feedback, für Ihre Unterstützung über das normale Maß hinaus, und vor allem für Ihren Einsatz in sprichwörtlich letzter Minute.

Euch, meinen Lieblingskollegen DR. JAN KUNERT und DR. ALEXANDER ZIPP für jeden Witz und alle Ironie, die uns auf dem gemeinsamen Weg zusammengeschweißt haben und ohne die ein Durchstehen so vieler Situationen – eigentlich der gesamten Zeit unter so vielen Verrückten – unmöglich gewesen wäre. Ich vermisse Euch sehr, denn das Leben wird nicht leichter!

Euch Weggefährten und Freunden DR. SABINE HUBER, DR. SUSANNE PHILIPP, DR. HANS-CHRISTIAN DIETZ und last not least DI MARKUS DENGLER für „den Besuch im Zoo, um ein wunderliches Tier zu sehen, von dem man dachte, es sei schon ausgestorben...“. Es war eine Freude, Euch dabei zu haben. Danke!

den vielen Helfern nicht nur auf den letzten Metern: Dir, DR. ALFONS DROCHNER als Sparringspartner in vielen fachlichen Diskussion. Ihnen, FRAU RENATE CLEMENS als gute Seele des Arbeitskreises für alle positive Ermunterung. Ihnen, FRAU TATJANA SOLMS vom Prüfungssekretariat für den außerordentlich hilfreichen organisatorischen Beistand.

Euch vielen ungenannten Kollegen, die Ihr teils fortwährend ehrliche Ermutigung und Hilfe gewesen seid, und teils aufgrund zahlloser geistreicher Aktionen mir so manchen Kabarett- und Theater-Besuch erspart habt.

Euch, meinen lieben Eltern ANNELIE und ARNO GRIEBEL, meiner lieben Oma MARGOT BIECKER und Euch, meinen wunderbaren Geschwistern ASTRID und PATRICK BETZ sowie ANKE und MATTHIAS LOTZ, für das, was ich immer schon mit Euch erleben durfte: Wenn's drauf ankommt, seid Ihr da.

Euch, den besten Schwiegereltern und Schwiegerbrüdern der Welt INGE und ERNST WAGNER sowie STEFFEN WAGNER und MATTHIAS WAGNER, für das bedingungslose Asyl im Auffanglager Rengershausen, und für Kost und Logis und alles andere zum Überleben Notwendige. Danke, dass Ihr dabei wart.

Dir, meiner einmalig tollen Frau KARIN, will ich am allermeisten Danke sagen. Deinen Anteil an dieser Arbeit kann man nicht in Worte fassen. Danke für Deine starke Unterstützung in all den Jahren. Danke für Deine unermüdliche Ermutigung, die Arbeit doch noch abzuschließen. Danke vor allem, dass Du durch alle Phasen und trotz all meiner Launen immer zu mir gestanden hast und wirklich als einzige nie gezweifelt hast, dass das Ding hier mal fertig wird. Wie versprochen – jetzt ist es so weit!

Zusammenfassung

Die silberkatalysierte Partialoxidation von Ethylen zu Ethylenoxid in Gegenwart von Sauerstoff ist einer der weltweit wichtigsten Prozesse zur Erzeugung von Basischemikalien aus Erdöl. Obwohl die Reaktion seit Jahrzehnten erforscht wird, gilt das katalytische System aus Silber und Sauerstoff nicht als vollständig aufgeklärt.

Noch weniger ist über die silberkatalysierte Partialoxidation von Propylen bekannt, dessen Umsetzung zu Propylenoxid an einem Silberkatalysator nicht möglich ist, und daher in technischen Prozessen durchgeführt werden muss, bei denen unerwünschte Neben- und Koppelprodukte entstehen.

In der Literatur werden am Silber neben verschiedenen atomaren Sauerstoff-Spezies auch immer wieder oxidische Strukturen diskutiert, deren thermodynamische Stabilität unter Reaktionsbedingungen jedoch infrage gestellt wird.

Um ein tieferes Verständnis der Reaktion zu gewinnen, wurden in der vorliegenden Arbeit verschiedene Silberverbindungen untersucht. Die Silberoxide AgO und Ag₂O wurden mit Ethylen, Propylen und Wasserstoff reduziert bzw. thermisch unter Stickstoff zersetzt. Ergänzend wurde Silbercarbonat eingesetzt, das aus Ag₂O und CO₂ entstehen kann. Letzteres ist aufgrund von Totaloxidation stets im Prozess vorhanden. Unter instationären Bedingungen, hier Erwärmung der Proben mit linearer Heizrate, wurden feste und gasförmige Produkte sowie thermische Stabilitätsbereiche und Reaktionsnetze ermittelt.

Als Messmethoden standen Thermogravimetrie/Differenzthermoanalyse (TG/DTA), ein Mikroströmungsrohrreaktor mit Quadrupol-Massenspektrometer-Analytik (QMS) und Infrarot-Spektroskopie in Diffuser Reflexion (DRIFTS) zur Untersuchung von Vorgängen am Festkörper zur Verfügung. In der vorliegenden Arbeit wurde DRIFTS mit einem berührungslosen Thermosensor (Pyrometer) gekoppelt. Dieser ermöglichte einerseits Temperaturmessungen an der Katalysatorprobe in situ, andererseits konnten unter instationären Bedingungen Ergebnisse wie bei der DTA erzielt werden. Diese neuartige instationäre Analyseverfahren wird daher als Pyrometer-DTA bezeichnet. Ergänzt wurden die Verfahren durch Rasterelektronen-Mikroskopie (REM) und Energiedispersive Röntgenanalytik (EDX).

Besondere Methoden zur Auswertung der instationären Messungen ermöglichten die Berechnung von Aktivierungsenergien und Modellierung von Keimbildungsmechanismen aller untersuchten Reaktionen. Dadurch waren Rückschlüsse auf den Mechanismus der Partialoxidation von Ethylen an den Silberoxiden möglich.

Ag_2O wurde als Zwischenstufe bei der Reduktion aller untersuchten Silberverbindungen mit allen eingesetzten Reduktionsmitteln gefunden. Die Totaloxidationsprodukte wurden immer gefunden, nur an Ag_2O entstand darüber hinaus Ethylenoxid. Offenkundig war nicht Ag_2O die selektive Spezies für Ethylenoxid, sondern elementare Silberkristallite, die auf der Oberfläche von Ag_2O nachgewiesen wurden. In Analogie zum technischen Ethylenoxid-Katalysator stellten diese Kristallite die selektive Phase für die Partialoxidation von Ethylen zu Ethylenoxid dar. Ein Mechanismus wurde vorgeschlagen, bei dem der Sauerstoff direkt von der oxidischen Struktur in die selektive Spezies an Silber übergeht, ohne zuvor in die Gasphase überzutreten. Damit stellt die instationäre Reduktion von Ag_2O unter Ethylen ein Modell für den technischen Ethylenoxid-Katalysator dar.

Abstract

The silver-catalysed partial oxidation of ethylene to ethylene oxide in the presence of oxygen is one of the most important processes worldwide for the production of base chemicals from crude oil. Even though this reaction has been investigated for decades already, the catalytic system of silver and oxygen still has not been solved completely.

The silver-catalysed partial oxidation of propylene is even less known, and the conversion to propylene oxide is not possible with a silver catalyst at all. Therefore it must be carried out in technical processes with undesired by- and co-products.

In addition to various atomic oxygen species, literature repeatedly discusses oxidic structures on silver surfaces, whose thermodynamic stability is however questionable under reaction conditions.

To gain a deeper understanding of the reaction, in the present work different silver compounds were investigated. The silver oxides AgO and Ag₂O were reduced with ethylene, propylene and hydrogen, and thermally decomposed under nitrogen. In addition silver carbonate was used, which may be formed from Ag₂O and CO₂. The latter is always present under the process conditions due to total oxidation. Solid and gaseous products were analysed as well as ranges of thermal stability and reaction networks under transient conditions, i.e. heating of the samples with a linear heating rate.

The methods applied were Thermogravimetry/Differential Thermal Analysis (TG/DTA), a micro-flow tube reactor with Quadrupole Mass Spectrometry analysis (QMS) and Diffuse Reflectance IR Spectroscopy (DRIFTS) for the investigation of solid phase reactions. In this work, DRIFTS was coupled with a contactless thermal sensor (pyrometer). On the one hand, temperature measurements of the catalyst sample were possible in situ, on the other hand DTA results could be achieved under transient conditions. This novel transient analysis method is called Pyrometer-DTA. In addition to these methods Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) were also applied.

Particular methods for the interpretation of the transient data permitted calculation of activation energies and modelling of nucleation mechanisms for all investigated reactions. From this, conclusions on the mechanism of the partial oxidation of ethylene on the silver oxides could be drawn.

Ag_2O was always found as the intermediate in the reduction of all investigated silver compounds with all used reducing agents. The products of total oxidation were always found, but ethylene oxide was only produced in the reduction of Ag_2O with ethylene. Apparently the selective species for ethylene oxide was not Ag_2O , but elemental silver crystallites, which were detected on the surface of Ag_2O . By analogy with the technical ethylene oxide catalyst, these crystallites represent the selective phase for the partial oxidation of ethylene to ethylene oxide. A mechanism has been proposed in which the oxygen is directly transformed from the oxidic structure into the selective species on silver, without prior desorption into the gas phase. Thus, the transient reduction of Ag_2O with ethylene provides a model in the technical ethylene oxide catalyst.

Folgende Teile dieser Arbeit wurden bereits vorgetragen und veröffentlicht:

Veröffentlichungen

GRIEBEL, A.; ZIPP, A.; PHILIPP, S.; DROCHNER, A.; VOGEL, H. „DRIFTS/Pyrometer-DTA – A Novel Simultaneous Method in Heterogeneous Catalysis“, *Meas. Sci. Technol.* **2005**, *16*, 1436-1441.

GRIEBEL, A.; LAPPAS, I.; DROCHNER, A.; VOGEL, H. „Die Bestimmung von Aktivierungsenergien bei der Temperatur-Programmierte-Reduktion verschiedener Silberverbindungen mit organischen Sondenmolekülen“, *J. Mol. Catal.* **2010**, in Vorbereitung.

Vorträge

Griebel, A. „Berührungslose Temperaturmessung“, *Arbeitskreiseminar* am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt, **11. Mai 2004**.

Griebel, A.; Drochner, A.; Philipp, S.; Vogel, H. „Silberkatalysierte Direktoxidation von Ethylen“, *Vortragsreihe des Lehrverbundes Süd-West* am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt, **13. Februar 2004**.

DROCHNER, A.; GRIEBEL, A.; KUNERT, J.; VOGEL, H. „Einfluss der Gasphase auf In-Situ-DRIFTS-Messungen am Beispiel der silberkatalysierten Ethenoxidation“, *XXXV. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker*, **20.-22. März 2002** in WEIMAR.

GRIEBEL, A.; PHILIPP, S.; DROCHNER, A.; VOGEL, H. „DRIFTS im Quasi-Zweistrahilverfahren“, *DRIFTS-Workshops an der UNIVERSITÄT BOCHUM*, **25.-26. Oktober 2001**.


Poster

GRIEBEL, A.; PHILIPP, S.; WIEDERHOLD, H.; DROCHNER, A.; VOGEL, H. „Berührungslose Temperaturmessung in DRIFTS-Reaktormesszellen“, *XXXVII. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker*, **17.-19. März 2004** in WEIMAR.

DROCHNER, A.; GRIEBEL, A.; PHILIPP, S.; VOGEL, H. „Anwendungspotenzial einer neuen In-Situ-DRIFTS-Technologie“, *GVC/DECHEMA-Jahrestagung*, **11.-13. Juni 2002** in WIESBADEN.

DROCHNER, A.; GRIEBEL, A.; KUNERT, J.; VOGEL, H. „Einfluss der Gasphase auf In-Situ-DRIFTS-Messungen am Beispiel der silberkatalysierten Ethenoxidation“, *XXXV. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker*, **20.-22. März 2002** in WEIMAR.

DROCHNER, A.; GRIEBEL, A.; FEHLINGS, M.; KRAUß, K.; VOGEL, H. „DRIFTS-Untersuchungen zur silberkatalysierten Ethylenepoxidierung mit einem Quasi-Zweistrahilverfahren“, *XXXIV. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker*, **21.-23. März 2001** in WEIMAR.



Diese Arbeit wurde im Zeitraum vom 15.09.2000 bis zum 07.12.2009 am ERNST-BERL-
INSTITUT FÜR TECHNISCHE UND MAKROMOLEKULARE CHEMIE der TECHNISCHEN UNIVERSITÄT
DARMSTADT unter Leitung von PROF. DR.-ING. H. VOGEL durchgeführt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Heterogene Katalyse	1
1.2	Partialoxidation einfacher Olefine.....	3
1.2.1	Ethylen und Propylen.....	3
1.2.2	Ethylenoxid und Propylenoxid	4
1.2.2.1	Herkunft und Verwendung.....	4
1.2.2.2	Verfahren zur Herstellung	5
2	Motivation und Aufgabenstellung	9
2.1	Motivation	9
2.1.1	Messungen am technischen Katalysator	9
2.1.2	Messungen an reinen Komponenten.....	12
2.1.2.1	Korund	12
2.1.2.2	Silber	12
2.2	Aufgabenstellung	13
3	Theorie.....	15
3.1	Katalyse der Partialoxidation	15
3.1.1	Das Silber/Sauerstoff-System	16
3.1.1.1	Reaktivitäten von Olefinen.....	16
3.1.1.2	Technischer Katalysator	17
3.1.1.3	Rolle des Sauerstoffs.....	18
3.1.1.4	Sauerstoff-Desorption	22
3.1.2	Silberoxide.....	23
3.1.2.1	Silber(I)oxid	23
3.1.2.2	Silber(I,III)oxid	27
3.1.2.3	Weitere Silberoxide.....	31
3.1.3	Totaloxidation	31
3.1.3.1	Mechanismen	31
3.1.3.2	Kohlendioxid	32
3.1.4	Silbercarbonat	34
3.1.5	Reaktionsnetz.....	37
3.2	Thermische Analyse.....	38
3.2.1	Thermogravimetrie und Differenzialthermogravimetrie	39
3.2.2	Differenzthermoanalyse	40
3.2.3	Simultanverfahren	42

3.2.3.1	Thermogravimetrie/Differenzthermoanalyse	42
3.2.3.2	Gasdetektionsmethode	43
3.2.4	Kinetische Parameter	43
3.2.4.1	Aktivierungsenergie	43
3.2.4.2	Aktivierungsenergie nach ARRHENIUS	44
3.2.4.3	Kinetische Parameter nach KISSINGER	45
3.2.4.4	Kinetische Parameter nach WIMMERS	48
3.3	Spektroskopie.....	53
3.3.1	Infrarot-Spektroskopie	53
3.3.2	Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie.....	54
3.3.2.1	KUBELKA-MUNK-Gleichung	55
3.3.2.2	FRESNEL-Reflexion	60
3.3.2.3	Begriffe	60
3.4	Berührungslose Temperaturmessung.....	63
3.4.1	Theorie	64
3.4.2	Emissionsgrad und Transmissionsgrad.....	67
3.4.3	Pyrometer-Typen	68
3.4.3.1	Gesamtstrahlungs- und Breitband-Pyrometer.....	69
3.4.3.2	Spektral-Pyrometer.....	69
3.4.3.3	Verhältnis-Pyrometer.....	69
3.4.3.4	Prinzipieller Aufbau	70
3.4.4	Anwendungen	71
3.4.4.1	Industrie	71
3.4.4.2	Heterogene Katalyse	71
4	Apparativer Teil	73
4.1	Transiente Messungen.....	73
4.1.1	Aufbau der TPR.....	73
4.1.2	Durchführung der Messungen	75
4.2	Thermogravimetrie/Differenzthermoanalyse	76
4.2.1	Aufbau der TG/DTA.....	76
4.2.2	Durchführung der Messungen	78
4.3	DRIFT-Spektroskopie.....	80
4.3.1	Aufbau der Anlage	80
4.3.2	Umbauten der Gasversorgung.....	83
4.3.2.1	Einbau einer Umgehung.....	83
4.3.2.2	Druckbereich	83
4.3.3	Automatisierung.....	83

4.3.3.1 Stellmotor	83
4.3.3.2 Stickstoffnachfüllung	84
4.3.3.3 Hard- und Software.....	86
4.3.4 Durchführung der Messungen.....	88
4.4 Berührungslose Temperaturmessung	92
4.4.1 Sensor	92
4.4.2 Gesichtsfeld des Sensors.....	93
4.4.3 Einbau des Sensors	93
4.4.4 Software	96
4.4.4.1 Einstellungen	96
4.4.4.2 Datenausgabe	97
4.4.5 Bestimmung des Emissionsgrads	97
5 Ergebnisse und Diskussion	101
5.1 Untersuchungen mittels Transienter Methoden	101
5.1.1 TP-Reduktion von Silber(I)oxid mit Ethylen.....	101
5.1.1.1 Diskussion der TPR von Silber(I)oxid	103
5.1.2 TP-Reduktion von Silber(I,III)oxid mit Ethylen	104
5.1.2.1 Diskussion der TPR von Silber(I,III)oxid	105
5.2 Temperatur-Programmierte-Reduktion mittels TG/DTA	108
5.2.1 Thermische Zersetzung unter Stickstoff.....	108
5.2.1.1 Thermische Zersetzung von Silber(I)oxid	108
5.2.1.2 Thermische Zersetzung von Silber(I,III)oxid	109
5.2.1.3 Thermische Zersetzung von Silbercarbonat.....	111
5.2.1.4 Diskussion der thermischen Zersetzung	112
5.2.2 TP-Reduktion unter Ethylen.....	114
5.2.2.1 TP-Reduktion von Silber(I)oxid mit Ethylen.....	114
5.2.2.2 TP-Reduktion von Silber(I,III)oxid mit Ethylen	115
5.2.2.3 TP-Reduktion von Silbercarbonat mit Ethylen	117
5.2.2.4 Diskussion der TP-Reduktion mit Ethylen	118
5.2.3 TP-Reduktion unter Propylen.....	119
5.2.3.1 TP-Reduktion von Silber(I)oxid mit Propylen.....	119
5.2.3.2 TP-Reduktion von Silber(I,III)oxid mit Propylen	121
5.2.3.3 TP-Reduktion von Silbercarbonat mit Propylen.....	122
5.2.3.4 Diskussion der TP-Reduktion mit Propylen	123
5.2.4 TP-Reduktion unter Wasserstoff.....	124
5.2.4.1 TP-Reduktion von Silber(I)oxid mit Wasserstoff.....	124
5.2.4.2 TP-Reduktion von Silber(I,III)oxid mit Wasserstoff	125
5.2.4.3 TP-Reduktion von Silbercarbonat mit Wasserstoff	126

5.2.4.4 Diskussion der TP-Reduktion mit Wasserstoff.....	127
5.2.5 Untersuchungen zur Umwandlung von Silber(I)oxid zu Silber ⁰	129
5.2.5.1 Festkörperanalytik.....	130
5.2.5.2 Diskussion	132
5.3 Pyrometrie	133
5.3.1 Messungen am technischen Katalysator.....	133
5.3.2 Instationäre Messungen: Pyrometer-DTA	134
5.4 DRIFTS/Pyrometer-DTA – Simultane instationäre Messungen	137
5.4.1 Instationäre Messungen	137
5.4.2 Thermische Zersetzung von Silbercarbonat	138
5.4.3 Reduktion von Silbercarbonat mit Ethylen	140
5.4.4 Reduktion von Silbercarbonat mit Propylen	143
5.4.5 Reduktion von Silbercarbonat mit Wasserstoff	144
5.4.6 Diskussion der simultanen Messungen	146
6 Interpretationen und Schlussfolgerungen.....	149
6.1 Apparative Methoden	149
6.1.1 Transiente Methode	149
6.1.2 Thermogravimetrie/Differenzthermoanalyse	150
6.1.3 DRIFTS/Pyrometer-DTA	151
6.1.4 Schlussfolgerungen	152
6.2 Reaktionsnetz.....	154
6.2.1 Silbercarbonat.....	154
6.2.1.1 Verwandtschaft mit Strukturen auf technischen Katalysatoren	154
6.2.2 Silber(I,III)oxid	155
6.2.3 Silber(I)oxid	155
6.2.3.1 Nanokristalline Silberphase	156
6.2.3.2 Sauerstoff.....	157
6.2.4 Kinetik	157
6.2.4.1 Aktivierungsenergien	158
6.2.5 Zusammenfassung.....	160
6.2.5.1 Mechanistische Überlegungen.....	161
7 Fazit	165
7.1 Zusammenfassung	165
7.2 Reaktionsnetz.....	166
7.2.1 Silber-Nanopartikel.....	167
7.2.2 Mechanismus	168

7.2.3	Modell des technischen Katalysators.....	168
7.3	Methodische und Apparative Entwicklungen	169
7.3.1	Automatisierung	169
7.3.2	DRIFTS/Pyrometer-DTA	169
7.4	Ausblick	171
8	Literatur.....	173
9	Anhang	183
9.1	Massenspektren und TP-ARRHENIUS-Plots der TPR	183
9.1.1	Silber(I)oxid unter Ethylen	183
9.1.2	Silber(I,III)oxid unter Ethylen.....	185
9.2	Thermogramme und TP-ARRHENIUS-Plots der TG/DTA.....	187
9.2.1	Silber(I)oxid unter Stickstoff.....	187
9.2.2	Silber(I,III)oxid unter Stickstoff	189
9.2.3	Silbercarbonat unter Stickstoff.....	191
9.2.4	Silber(I)oxid unter Ethylen	193
9.2.5	Silber(I,III)oxid unter Ethylen.....	195
9.2.6	Silbercarbonat unter Ethylen.....	197
9.2.7	Silber(I)oxid unter Propylen	200
9.2.8	Silber(I,III)oxid unter Propylen.....	202
9.2.9	Silbercarbonat unter Propylen	204
9.2.10	Silber(I)oxid unter Wasserstoff	207
9.2.11	Silber(I,III)oxid unter Wasserstoff.....	209
9.2.12	Silbercarbonat unter Wasserstoff	211
9.3	Ergebnisse der EDX	213
9.4	Diagramme der simultanen DRIFTS-Untersuchungen.....	214
9.4.1	Silbercarbonat unter Stickstoff.....	214
9.4.2	Silbercarbonat unter Ethylen.....	215
9.4.3	Silbercarbonat unter Propylen	216
9.4.4	Silbercarbonat unter Wasserstoff	217
9.5	Pyrometrie-Diagramme	218
9.5.1	Silbercarbonat unter Stickstoff.....	218
9.6	Pyrometrie-Diagramme der Simultanen Messungen	220
9.6.1	Silbercarbonat unter Stickstoff.....	220
9.6.2	Silbercarbonat unter Ethylen.....	223
9.6.3	Silbercarbonat unter Propylen	227

9.6.4	Silbercarbonat unter Wasserstoff	231
9.7	Skripte zur automatisierten Aufnahme von DRIFT-Spektren	235
9.8	Makro zur Glättung der Pyrometrie-Rohdaten	236
9.9	Abkürzungsverzeichnis	237
9.9.1	Abkürzungen	237
9.9.2	Griechische Symbole	238
9.10	Liste der verwendeten Chemikalien	239
9.10.1	Feststoffe	239
9.10.2	Gase	239
9.11	Liste der verwendeten Geräte	240
9.11.1	Thermogravimetrie	240
9.11.2	Massenspektrometrie	240
9.11.3	DRIFT-Spektroskopie	241
9.11.4	Pyrometrie	242
9.11.5	Rasterelektronenmikroskopie	242

1 Einleitung

κατάλυσις [ka'taly:zis] f (zu: κατα-λύω)

1. Auflösung. **a)** Zerstörung, Vernichtung, Sturz, τοῦ δήμου. **b)** Beendigung, Einstellung, τοῦ πολέμου. **c)** Entlassung, τῆς στρατιᾶς. 2. Ort der Einkehr, Ausspannung, Herberge.

W. GEMOLL –
GRIECHISCH - DEUTSCHES
HANDWÖRTERBUCH

Im Vergleich zur Mathematik und Physik ist die Chemie eine vergleichsweise junge Wissenschaft. Erst mit dem Aufschwung der industriellen Revolution begann auch ihr wirtschaftlicher Aufstieg, der bis heute anhält und dessen Ende noch lange nicht abzusehen ist. Grundlage für diesen Fortschritt ist die chemische Forschung, deren anwendungsbezogene Bereiche unmittelbare ökonomische und ökologische Auswirkungen zeigen. Eines der größten anwendungsorientierten Forschungsgebiete ist die Heterogene Katalyse, die wie zu FRITZ HABERS Zeiten (*1868, †1934) auch heute noch weitgehend empirisch angelegt ist.

1.1 Heterogene Katalyse

Die wirtschaftliche Bedeutung der Katalyse kann nicht genug betont werden. Erst ihr Einsatz macht einen großen Teil aller modernen chemischen Produkte wirtschaftlich (oder überhaupt) zugänglich. Katalysatoren werden bei der Produktion von über 7000 chemischen Verbindungen mit einem Gesamtwert von jährlich über 3 Billionen US\$ eingesetzt. Ca. 90 % aller chemischen Herstellungsverfahren basieren auf Katalysatoren, die für insgesamt 60 % der Produktion an Chemikalien eingesetzt werden. Diese Zahlen werden zukünftig als Folge des zunehmenden ökologischen und ökonomischen Drucks noch weiter anwachsen. Die wirtschaftlichen Vorteile eines effizienten Katalysators sind enorm: katalytische Prozesse sind weniger kapitalintensiv, weisen geringere Betriebskosten auf und liefern Produkte mit höherer

Reinheit und einer geringeren Zahl an Nebenprodukten. Dadurch haben Katalysatoren bedeutende positive Auswirkungen auf die Umwelt [SEN-01].

Ein Katalysator – so die Definition von FRIEDRICH WILHELM OSTWALD (*1853, †1932) – beschleunigt eine chemische Reaktion, ohne dabei selbst verbraucht zu werden und ohne die endgültige Lage des thermodynamischen Gleichgewichts dieser Reaktion zu verändern. Die Reaktionspartner gehen mit dem Katalysator eine kurzzeitige Verbindung ein, wodurch über die Senkung der Aktivierungsenergie ein Reaktionsweg ermöglicht wird, der ohne Katalyse nicht offen stehen würde. Beispiele hierfür sind Enzyme in biologischen Systemen, der Abgaskatalysator in der Automobilindustrie und nicht zuletzt der Eisenkatalysator zur Herstellung von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff. Liegen Katalysator und Reaktionspartner in der gleichen Phase vor, spricht man von Homogener Katalyse. In der Heterogenen Katalyse hingegen wird als Katalysator meist ein Festkörper eingesetzt, die Reaktionspartner befinden sich häufig in der Gasphase [SHE-96, FRE-97]. Vorteilhaft ist hierbei unter anderem die einfache Abtrennung der Produkte vom Katalysator nach der Umsetzung. Einen hervorragenden Überblick über die Aspekte der Heterogenen Katalyse in der chemischen Technik geben KRIPYLO ET AL. [KRI-93].

Seit dem ersten großtechnischen Einsatz zu Beginn des 20. Jahrhunderts im HABER-BOSCH-Verfahren werden Heterogene Katalysatoren auch heute noch im Wesentlichen auf experimentellem Wege gefunden. Die Synthesebedingungen des Katalysators sowie verschiedene Promotoren (Zuschläge mit positiven Eigenschaften) haben dabei entscheidenden Einfluss auf die Strukturierung seiner Oberfläche, was für die Wirkungsweise eines Katalysators von wesentlicher Bedeutung ist. Seitdem jedoch moderne physikalische Analysemethoden in jüngster Vergangenheit den direkten Blick auf die atomaren Details einer reaktiven Oberfläche zulassen, rücken Möglichkeiten zur direkten Einflussnahme auf die Struktur des Katalysators in greifbare Nähe. Der empirische Charakter der Katalysatorforschung wird mehr und mehr durch „rational catalyst design“ verdrängt. Maßgeschneiderte Katalysatoren für bestimmte Anwendungen werden dadurch möglich. Dafür ist jedoch unumgänglich, die am Katalysator ablaufenden Vorgänge bis ins Detail zu erfassen.

Ein Weg, die realen Abläufe an einem Katalysatorsystem verstehen zu lernen, ist das Separieren der Bestandteile des Reaktionssystems. Bei diesem Ansatz wird versucht, den Einfluss und die Wirkungsweise einzelner Komponenten zu erkennen und dieses Verständnis auf das reale System zu übertragen. Dazu werden die Komponenten den realen

Reaktionsbedingungen unterworfen – man spricht von In-Situ-Untersuchungen – und dann beispielsweise mittels spektroskopischer Methoden wie der Infrarot-Spektroskopie untersucht.

Ein System, das seit vielen Jahrzehnten eine Herausforderung der chemisch-technologischen Forschung darstellt, ist die Partialoxidation von Ethylen und Propylen. Die beiden Olefine sind zwar chemisch eng miteinander verwandt, müssen dennoch technisch auf völlig unterschiedlichen Wegen oxidiert werden, um zum jeweiligen Epoxid zu gelangen.

1.2 Partialoxidation einfacher Olefine

1.2.1 Ethylen und Propylen

Erdöl stellt nicht nur die zurzeit wichtigste Energiequelle der Weltwirtschaft dar, es dient auch als Ausgangsmaterial für praktisch alle petrochemischen Produkte. Etwa die Hälfte des stofflich veredelten Erdöls geht dabei den Weg über olefinische Zwischenprodukte (Ethylen, Propylen, Butene und höheren Produkte). Da Olefine aufgrund ihrer hohen Reaktivität in Erdgas und Rohöl nur in sehr kleinen Anteilen vorkommen, werden sie hauptsächlich durch thermisches Cracken einzelner Erdölfraktionen bei hohen Temperaturen (800-1000 °C) gewonnen. Weltweit ist der Bedarf an Ethylen und Propylen, den beiden wirtschaftlich wichtigsten Olefinen, stetig angestiegen, wie die folgenden Abbildungen zeigen [WEI-03].

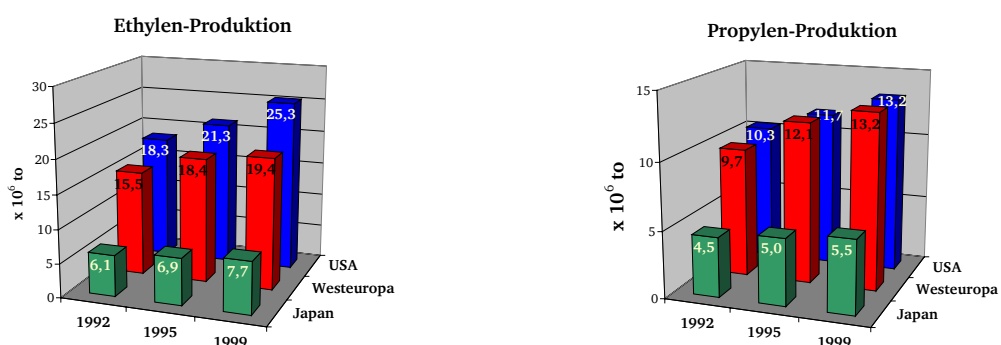
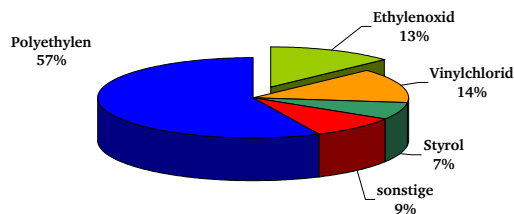


Abb. 1-1: Produktion von Ethylen (*links*) und Propylen (*rechts*) in den wichtigsten Industrie-Regionen der Welt [WEI-03].

Ihre Hauptverwendung finden Ethylen und Propylen in der Umsetzung zu Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP). Diese Kunststoffe machen dabei mehr als die Hälfte der Folgeprodukte der Olefine aus, wie Abb. 1-2 zeigt.

Folgeprodukte von Ethylen (1999)



Folgeprodukte von Propylen (2000)

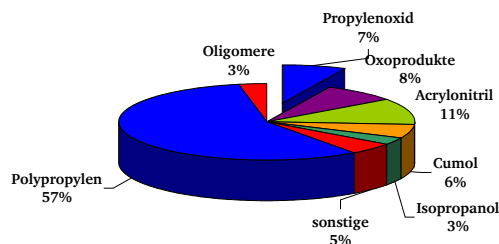


Abb. 1-2: Übersicht über die wichtigsten Folgeprodukte von Ethylen (*links*) und Propylen (*rechts*) [WEI-03].

Auch die Partialoxidaionsprodukte Ethylenoxid (EO) und Propylenoxid (PO) spielen eine wesentliche industrielle Rolle. Ihre große Bedeutung verdanken die beiden Oxigenate der Reaktivität ihrer Oxiranringe.

1.2.2 Ethylenoxid und Propylenoxid

1.2.2.1 Herkunft und Verwendung

Wie oben gezeigt wurde, wird ein wesentlicher Anteil der Olefine zu den Partialoxidaion umgesetzt, deren weltweiter Bedarf ständig gestiegen ist (siehe Abb. 1-3). Schätzungen gehen davon aus, dass der Weltmarkt auch weiterhin mit ca. 1,7 % p. a. wachsen wird [CMR-01].

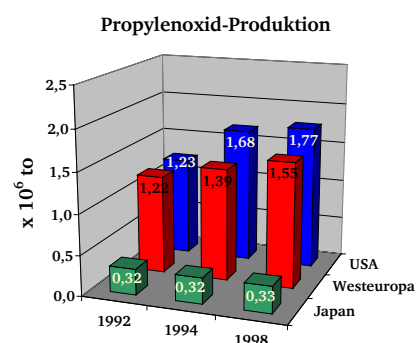
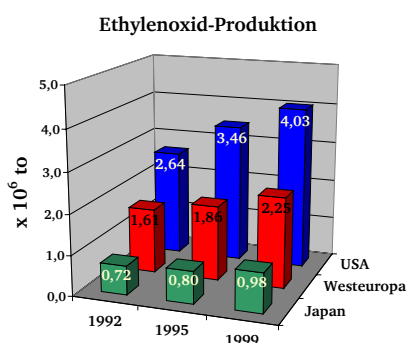


Abb. 1-3: Produktion von Ethylenoxid (*links*) und Propylenoxid (*rechts*) in den wichtigsten Industrie-Regionen der Welt [WEI-03].

Ethylenoxid wird zu knapp zwei Dritteln zum Ethylenglykol weiterverarbeitet, das seinerseits als Kühlmittel oder als Edukt für Polycarbonate eingesetzt wird. Auch der Markt für Ethylenglykol befindet sich im stetigen Wachstum von etwa 6 % p. a., nicht zuletzt aufgrund

der starken wirtschaftlichen Entwicklung Chinas [CW-02]. Propylenoxid findet hauptsächlich Verwendung in der Herstellung von Polyurethanen. Abb. 1-4 gibt einen Überblick über die Verwendung der Partialoxidaionsprodukte.

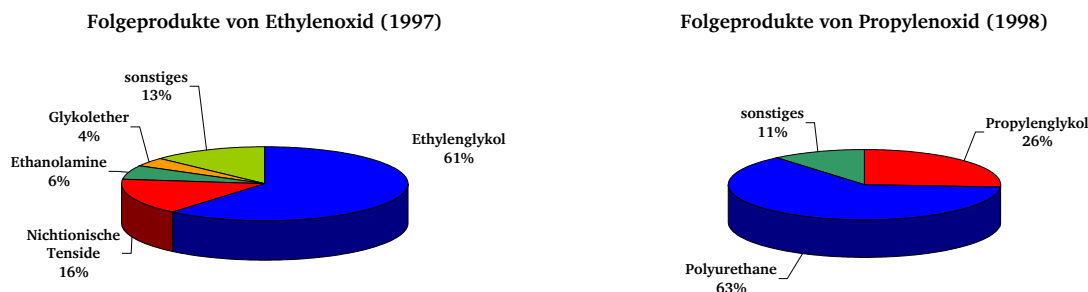


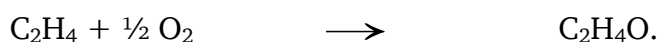
Abb. 1-4: Übersicht über die Folgeprodukte von Ethylenoxid (*links*) und Propylenoxid (*rechts*) [WEI-03].

Bemerkenswert ist, dass die beiden chemisch so eng miteinander verwandten Substanzen auf völlig unterschiedlichen Wegen hergestellt werden (müssen). Während Ethylenoxid über eine Direktoxidation an geträgerten Silberkontakten zugänglich ist, steht für die Herstellung von Propylenoxid diese Route nicht offen. Es muss verhältnismäßig aufwändig nach den weiter unten vorgestellten indirekten Verfahren (Chlorhydrin-Verfahren, Oxiran-Prozess) hergestellt werden.

1.2.2.2 Verfahren zur Herstellung

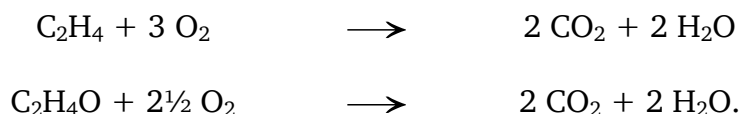
Ethylenoxid

Seit 1914 wurde Ethylenoxid nach dem (unten für Propylenoxid beschriebenen) Chlorhydrinverfahren produziert, bei dem das eingesetzte Chlor als Calciumchlorid verloren geht und unerwünschte chlorhaltige Nebenprodukte entstehen. Deshalb wurde das Chlorhydrin-Verfahren ab Mitte der Dreißiger Jahren des 20. Jahrhunderts nach und nach verdrängt und seit 1975 vollständig von einem Prozess ersetzt, bei dem Ethylen an geträgerten Silberkatalysatoren in Rohrbündelreaktoren bei 10-20 bar und 250-300 °C (z. T. ab 190 °C) direkt mit Sauerstoff umgesetzt wird [WEI-03, REB-02]:



Diese Reaktion ist mit $\Delta H = -105 \text{ kJ mol}^{-1}$ exotherm.

Als Nebenreaktionen finden die Totaloxidation sowohl des Edukts als auch des Produkts statt:



Die Konkurrenzreaktionen haben Reaktionsenthalpien von $\Delta H = -1328 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Nebenreaktion) und $\Delta H = -1223 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Folgereaktion) und sind damit mit wesentlich stärkerer Wärmeentwicklung als die Partialoxidation verbunden. Der Sauerstoff für die Oxidation wird bei älteren Verfahren in Form von Luft zur Verfügung gestellt, praktisch alle neueren Verfahren verwenden reinen Sauerstoff. Das Reaktionsgas enthält etwa 6-8 % Sauerstoff, 20-30 % Ethylen und ein Inertgas wie Methan, Ethan oder Kohlendioxid (zur Vermeidung explosionsfähiger Gemische). Moderne Katalysatoren erzielen Selektivitäten über 80 %, während der Umsatz an Ethylen mäßige 8-10 % beträgt, da die stark exotherme Reaktion eine sorgfältige Wärmeabfuhr erfordert. Am Katalysator müssen Hot Spots vermieden werden, die eine Selektivitätseinbuße durch Sintern der Silberpartikel zur Folge hätten. Die Standzeiten moderner Katalysatoren betragen etwa fünf Jahre.

Einen Überblick über Verwendung und Umgang, chemische und physikalische Daten, aber auch Einblick in gesundheitliche, Umwelt- und Sicherheitsaspekte von Ethylenoxid gibt ein von großen EO-Produzenten herausgegebenes Datenblatt [BUC-99].

Propylenoxid

Bemühungen, die Partialoxidation von Propylen zu Propylenoxid in industriellem Maßstab direkt mit molekularem Sauerstoff durchzuführen, waren bislang wenig erfolgreich. Allerdings verläuft die industrielle Epoxidation von Propylen im Chlorhydrinverfahren (ca. 50 % weltweit) oder auf indirektem Wege mit organischen Peroxiden sehr erfolgreich.

Im Chlorhydrinverfahren wird bei Temperaturen von unter 50 °C und Drücken um 3 bar HOCl an Propylen addiert und anschließend HCl eliminiert, indem das entstehende Chlorhydrin mit einer Base (z. B. Ca(OH)_2) zu Propylenoxid umgesetzt wird. Nachteilig ist der Verlust des Chlors (z. B. als CaCl_2), das als Salzfracht im Prozesswasser verloren geht.

Die indirekten Verfahren mit Hydroperoxiden oder organischen Persäuren beruhen darauf, dass diese ihren peroxidischen Sauerstoff selektiv an Olefine abgeben können. Als Koppelprodukte zum Propylenoxid fallen jedoch organische Säuren bzw. Alkohole an, von deren Marktsituation auch der Absatz von Propylenoxid abhängig ist. Beim am weitest

verbreiteten, so genannten Oxiran-Prozess werden in einem ersten Schritt Isobutan oder Ethylbenzol mit Luft oder Sauerstoff in flüssiger Phase zum jeweiligen Hydroperoxid umgesetzt. Das Rohprodukt aus diesem Schritt reagiert dann in einem zweiten Schritt ebenfalls in flüssiger Phase mit Propylen zu Propylenoxid und den entsprechenden Alkoholen (*tert*-Butanol bzw. Methyl-phenyl-carbinol). Als Folgeprodukte sind Isobuten, Isobutan, Methacrylsäure für das Butanol zu nennen, sofern es nicht direkt verarbeitet wird, und Styrol für das Carbinol.

Verfahren mit organischen Persäuren haben heute keine wirtschaftliche Bedeutung mehr. Dennoch sei der Vollständigkeit halber das Peroxo-Essigsäure-Verfahren genannt, bei dem Propylen in flüssiger Phase mit der Peroxo-Essigsäure zu Propylenoxid und dem Koppelprodukt Essigsäure umgesetzt wurde. Die Peroxo-Essigsäure selbst wurde durch Oxidation von Essigsäure mit Wasserstoff-Peroxid oder durch Autoxidation von Acetaldehyd gewonnen.

Die Diskrepanzen zwischen den Verfahren zur Herstellung von Ethylenoxid und Propylenoxid haben in den letzten Jahrzehnten zu intensiven Forschungsaktivitäten geführt und sind letztlich auch die Motivation für die vorliegende Arbeit. So lange Propylenoxid noch nicht wirtschaftlich vertretbar direkt und ohne Koppelprodukte produziert werden kann, werden entsprechende Forschungstätigkeiten nicht abreißen.

2 Motivation und Aufgabenstellung

2.1 Motivation

Der vorliegenden Arbeit sind andere Arbeiten vorangegangen [GRI-00, DRO-02], in denen durch In-Situ-Untersuchungen mittels Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie (DRIFTS) an einem ursprünglich technisch eingesetzten und daher bereits „eingefahrenen“, d. h. hoch selektiven Ethylenoxid-Katalysator [ALT-81] zahlreiche Adsorbat-Banden nachgewiesen werden konnten. Zur Aufklärung der Entstehung der Adsorbate wurden Versuche am Katalysator unter verschiedenen Gasatmosphären durchgeführt, aber auch an den beiden Komponenten, aus denen der Katalysator hauptsächlich besteht (Korund $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und Silber).

2.1.1 Messungen am technischen Katalysator

In den genannten Arbeiten wurde der technische Katalysator zur silberkatalysierten Oxidation von Ethylen ($\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) mittels Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie (DRIFTS) untersucht. Die Versuche wurden mit der in Kapitel 4.3 beschriebenen Anlage durchgeführt. Der Einsatz einer neuartigen Reaktormesszelle in Verbindung mit einem hochempfindlichen Mercury-Cadmium-Telluride-Detektor (MCT) ermöglichte die Aufnahme von Differenzspektren und damit die reproduzierbare Detektion von Adsorbatbanden, die aufgrund der kleinen Oberfläche des verwendeten Katalysators sehr schwach sind und daher mit anderen Methoden der IR-Spektroskopie bislang nicht detektiert worden waren. Bei den Versuchen wurden – stets nach Vorbehandlung des Katalysators mit Wasserstoff und anschließend Sauerstoff bei erhöhter Temperatur – unter teils In-Situ-, teils Ex-Situ-Bedingungen Spektren mit charakteristischen Banden aufgenommen. Diese Banden wurden von Adsorbaten auf der Oberfläche des Katalysators hervorgerufen. Unter einer Ethylen/Sauerstoff-Atmosphäre waren sie bis ca. 150 °C stabil, unter Inertgas sogar bis über 250 °C (siehe [DRO-02], Kap. 7.2.1, S. 183f). Abb. 2-1 zeigt charakteristische Banden in einem Differenzspektrum (siehe Kap. 3.3.2.3), das unter Reaktionsbedingungen (15 % (L L^{-1}) Ethylen, 7,5 % (L L^{-1}) Sauerstoff, 77,5 % (L L^{-1}) Stickstoff, 1 bar, 100 °C) aufgenommen wurden. Dazu ist in den folgenden Abbildungen zum Vergleich ein Differenzspektrum der gleichen Adsorbate unter Ex-Situ-Bedingungen (100 % Stickstoff, 1 bar, 30 °C) aufgeführt.

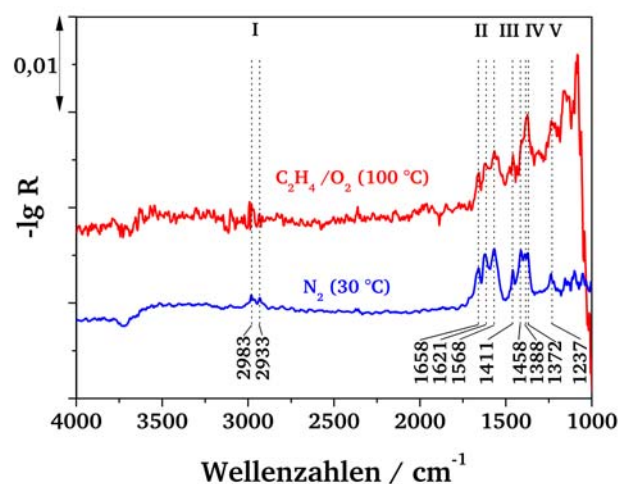


Abb. 2-1: Das obere Differenzspektrum zeigt am technischen Katalysator unter Reaktionsbedingungen (15 % (L L⁻¹) Ethylen, 7,5 % (L L⁻¹) Sauerstoff, 77,5 % (L L⁻¹) Stickstoff, 1 bar, 100 °C), also in-situ aufgezeichnete Adsorbatbanden. Das untere Differenzspektrum wurde unter Stickstoff bei 30 °C, also ex situ aufgenommen. Die charakteristischen Banden sind durch gestrichelte Linien verdeutlicht.

In der folgenden Tabelle sind die Wellenzahlen der detektierten Banden aufgeführt, eingeteilt nach charakteristischen Gruppen.

Tab. 2-1: Die Wellenzahlen der Peaks am technischen Katalysator (in cm⁻¹) eingeteilt nach den charakteristischen Banden.

Bandengruppe				
I	II	III	IV	V
2983	1658	1458	1411	1237
2933	1621		1388	
	1568		1372	

Die am technischen Katalysator durchgeführte Präadsorption von Sauerstoff und anschließender Behandlung mit Ethylen führt wie die alleinige Adsorption von reinem Ethylenoxid dazu, dass ein Spektrum mit den genannten charakteristischen Banden erhalten wird. Die folgende Abb. 2-2 zeigt diese Fälle nebeneinander. Durch Adsorption einfacher Sondenmoleküle (Ethylenoxid, Acetaldehyd, Ethanol, Essigsäure, CO, CO₂) wurde versucht, diese Adsorbatbanden chemischen Strukturen zuzuordnen.

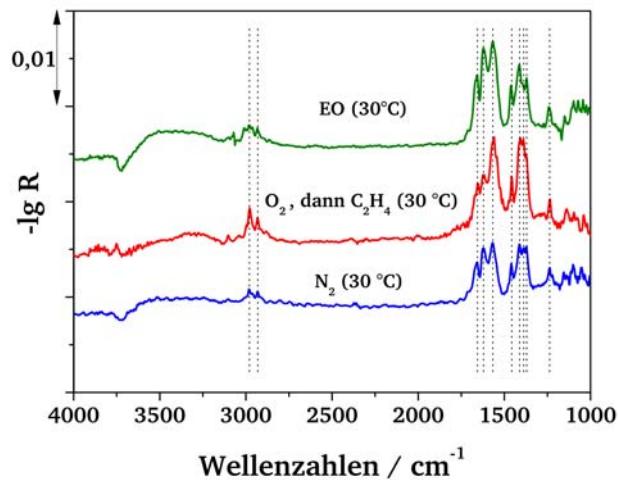


Abb. 2-2: Verschiedene Spektren mit den charakteristischen Banden. Das obere Spektrum entstand durch Behandlung des technischen Katalysators mit Ethylenoxid, das mittlere durch Präadsorption von Sauerstoff und anschließender Adsorption von Ethylen. Zum Vergleich ist das Ex-Situ-Spektrum aus Abb. 2-1 aufgeführt.

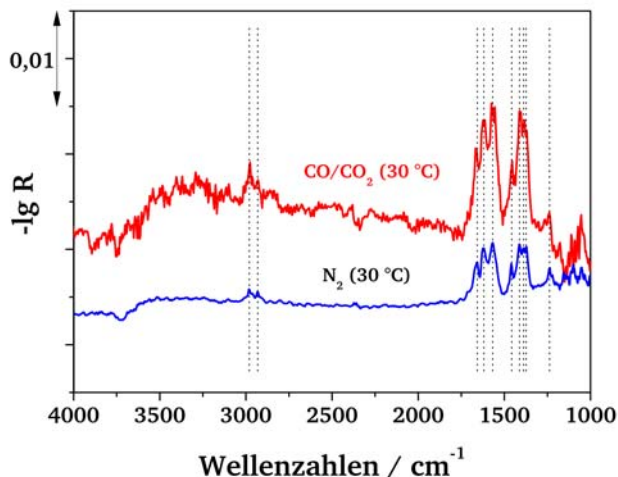


Abb. 2-3: Das obere Spektrum entstand durch Behandlung des technischen Katalysators mit einem CO/CO₂-Gemisch. Es zeigt die charakteristischen Banden, wie man im Vergleich mit dem Ex-Situ-Spektrum aus Abb. 2-1 erkennt [DRO-02].

In Messungen mit Kohlenmonoxid/Kohlendioxid-Gasmischungen konnten die charakteristischen Banden schließlich reproduziert werden, das entsprechende Spektrum findet sich in Abb. 2-3. Aus dieser Tatsache lässt sich schließen, dass die Banden von auf dem Katalysator adsorbierten Kohlenoxid-Spezies stammen, bei denen es sich höchst wahrscheinlich um Carbonat- oder Carboxylat-Strukturen handelt [DRO-02].

2.1.2 Messungen an reinen Komponenten

Zur Aufklärung der nachgewiesenen Strukturen wurden im Sinne des Separationsansatzes Adsorptionsversuche auch mit den beiden wichtigsten Komponenten des technischen Katalysatorsystems durchgeführt, dem Trägermaterial α -Aluminiumoxid und der Aktivkomponente Silber.

2.1.2.1 Korund

Ein Teil der Banden konnte auf reinem α -Aluminiumoxid durch Behandlung mit Ethylen/Sauerstoff nachgewiesen werden, wie Abb. 2-4 zeigt [DRO-02].

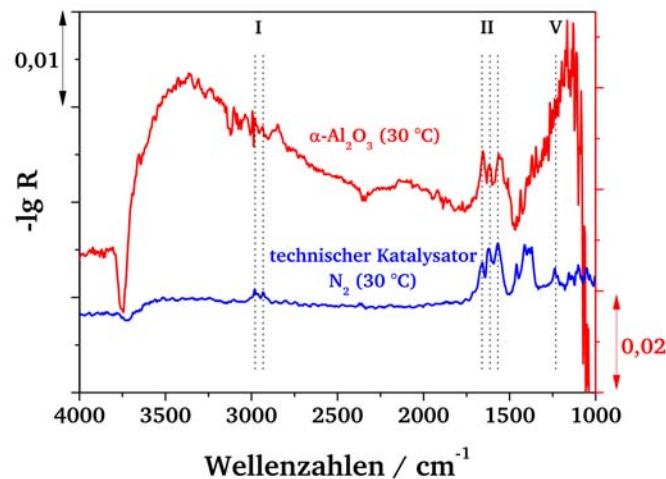


Abb. 2-4: Dieses Spektrum entstand durch Behandlung von reinem α -Aluminiumoxid mit Sauerstoff und Ethylen. Es beinhaltet einen Teil der charakteristischen Banden, wie der Vergleich mit dem Ex-Situ-Spektrum zeigt.

Die gezeigten Messungen warfen die Frage auf, ob der *nicht* am Aluminiumoxid gefundene Teil der Adsorbatbanden auf der Aktivkomponente des Katalysatorsystems Silber nachgewiesen werden kann.

2.1.2.2 Silber

Durch Untersuchungen an verschiedenen Silberproben mit Partikelgrößen im Mikrometer-Bereich konnte die These, dass ein Teil der charakteristischen Banden durch Adsorption an der Silberkomponente des Katalysators entsteht, zunächst nicht gestützt werden. Da die industrielle Partialoxidation von Ethylen jedoch an geträgerten Silberpartikeln mit

Durchmessern in Nanometer-Bereich erfolgt, lag die Vermutung nah, dass die charakteristischen Banden nur an Silberproben im Nanometer-Bereich nachzuweisen sein könnten – bedingt durch das großem Verhältnis von Oberfläche zu Volumen bzw. durch die großen Anzahl an Oberflächenatomen bezogen auf die Masse. (Die besondere Reaktivität nanokristalliner Silberproben wurde bereits von BARTELS [BAR-02, S. 63] beschrieben.) Mittels Inertgaskondensation wurde eine nanokristalline Silberprobe hergestellt. Diese Probe besitzt eine mittleren Korngröße von ca. 42 nm (XRD) bzw. 168 nm (BET) und eine Oberfläche von $3,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (BET). Damit liegen die Silberpartikel in der gleichen Größenordnung wie die des technischen Katalysators (100-250 nm) [WOL-97, DRO-02].

Die Probe zeigte nach Behandlung mit Sauerstoff und Ethylen tatsächlich den nicht am α -Aluminiumoxid gefundenen Teil der charakteristischen Banden, wie Abb. 2-5 zeigt.

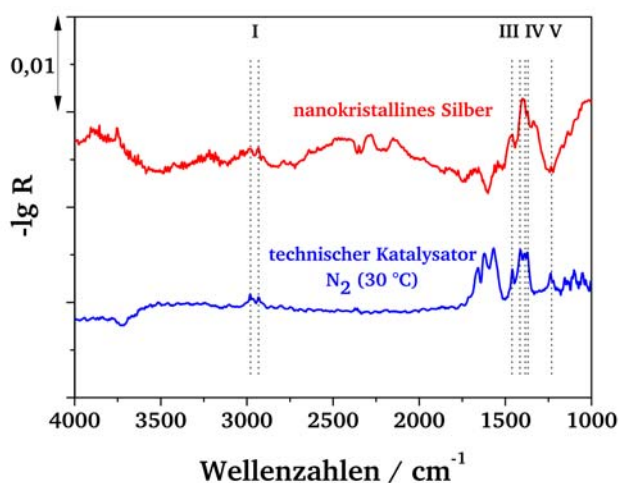


Abb. 2-5: Dieses Spektrum entstand durch Behandlung einer nanokristallinen Silberprobe mit Sauerstoff und Ethylen. Es zeigt einen Teil der charakteristischen Banden, wie der Vergleich mit dem Ex-Situ-Spektrum zeigt.

2.2 Aufgabenstellung

Die Detektion eines Teils der charakteristischen Banden an der reinen Silberprobe (Aktivkomponente!) und die Tatsache, dass diese Banden von adsorbierten Kohlenoxid-Spezies (Carbonat- oder Carboxylat-Strukturen) stammen müssen, warf die Frage nach der Rolle der direkten Verbindung – dem Silbercarbonat – bei der Partialoxidation einfacher Olefine auf. Dessen Verhalten und Stabilität sollten untersucht werden. Weiterhin sollten auch die direkten Verbindungen der katalytischen Aktivkomponenten (Silber) und des

Oxidationsmittels (Sauerstoff) betrachtet werden, also die Silberoxide AgO und Ag₂O. Die Untersuchungen sollten hauptsächlich mit organischen Sondenmolekülen (Ethylen und Propylen) vorgenommen werden, aber auch das Verhalten gegenüber dem Inertgas Stickstoff und gegenüber dem oft als „typisch“ bezeichneten Reduktionsmittel Wasserstoff [ERT-97] sollte zu Vergleichszwecken herangezogen werden. Feste und gasförmige Produkte unter den jeweiligen Atmosphären sollten bestimmt und ein eventuelles Reaktionsnetz der verschiedenen Verbindungen aufgespannt werden. Als Maß für die Stabilität aller Substanzen unter den verwendeten Gasarten sollten die Aktivierungsenergien der einzelnen Reaktionen (Zerfall und Reduktionen) berechnet und miteinander verglichen werden. Eine neuartige thermische Analysemethode („Pyrometer-DTA“) sollte zur weitergehenden Beobachtung von Vorgängen am Festkörper eingeführt werden.

Als letztendliches Ziel stand dabei im Vordergrund, durch das Verständnis der Vorgänge an den Silberverbindungen einen tieferen Einblick in die Rolle des Silbers bei der von ihm katalysierten Partialoxidation von Ethylen zu gewinnen.

3 Theorie

3.1 Katalyse der Partialoxidation

Die katalytische Wirkung von Silber auf die Gasphasenoxidation von Ethylen ist seit 1931 bekannt, die Reaktion wird seit 1937 technisch durchgeführt [LEF-31, WEI-03]. Für das Reaktionsnetz hat sich das folgende Dreiecksschema etabliert, das auch die Totaloxidation von Ethylen und Ethylenoxid als Neben- bzw. Folgereaktion zeigt (vgl. Kap. 1.2.2.2).

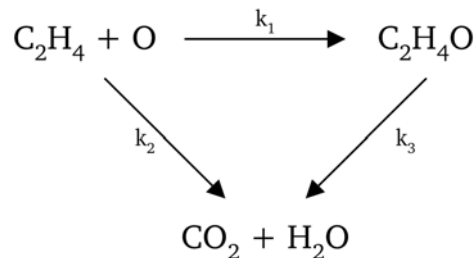


Abb. 3-1: Das Reaktionsnetz der Epoxidation von Ethylen mit den Folge- und Nebenreaktion zu den Totaloxidationsprodukten CO_2 und H_2O [Vog-67].

Eine Anzahl an Übersichtsartikeln beweist, dass sich seitdem zahlreiche Forschungsvorhaben mit der Entschlüsselung des Reaktionsmechanismus beschäftigt haben; dennoch sind die genauen Abläufe der silberkatalysierten Ethylenoxidation in vielen Bereichen noch unverstanden [KIL-74, VER-80, SAC-81, SAN-87, SAN-97]. Das „Traum“-Ziel, das Wissen über die silberkatalysierte Partialoxidation von Ethylen auf die Partialoxidation von Propylen zum Propylenoxid übertragen zu können, liegt daher noch in weiter Ferne. Und so lange bleibt das betrachtete System einzigartig: kein anderes Olefin als Ethylen ist mit wirtschaftlichen Selektivitäten und Umsätzen an Silber partial oxidierbar. Und umgekehrt besitzt kein anderes Metall als Silber eine wirtschaftlich vertretbare Selektivität für die direkte Oxidation von Ethylen zu Ethylenoxid. Die Ursache für dieses Phänomen ist in den Wechselwirkungen zwischen den Olefinen und dem am Silber adsorbierten Sauerstoff zu suchen.

3.1.1 Das Silber/Sauerstoff-System

3.1.1.1 Reaktivitäten von Olefinen

Es gilt als allgemein anerkannt, dass nicht die prinzipielle Reaktivität der Doppelbindung des Propylens gegenüber dem am Silber aktivierten Sauerstoff die Ursache für die geringen Selektivitäten zu Propylenoxid ist, sondern die schnelle Totaloxidation des Propylens oder eines entsprechenden Intermediats. Folglich existieren grundsätzlich verschiedene Vorschläge für Mechanismen der Totaloxidation von Ethylen und Propylen (siehe unten) und es sind zahlreiche Erklärungsversuche für die Schwierigkeiten bei der direkten Partialoxidation von Propylen zu Propylenoxid geliefert worden. Als mögliche Ursache gilt meist die hohe Reaktivität des allylischen Wasserstoffs. So beträgt die Dissoziationsenergie der allylischen C-H-Bindung in Propylen 322 kJ mol^{-1} , während sich die Dissoziationsenergie der vinyllische C-H-Bindung in Ethylen auf 469 kJ mol^{-1} beläuft [MAC-78, DEA-92]. Dadurch ist die Abstraktion eines allylischen Wasserstoff-Atoms durch einen elektrophilen Angriff durch Sauerstoff energetisch favorisiert, eine Epoxidation ist danach allerdings ausgeschlossen.

Einen interessanten Diskussionsbeitrag zur Untersuchung der Epoxidation von höheren Olefinen (teilweise mit substituierten allylischen Wasserstoff-Atomen) liefert MONNIER [MON-01]. So wird aufgezeigt, dass an Silber auch höhere Olefine epoxidiert werden können. Sogar Propylenoxid kann an stark modifizierten Silber-Katalysatoren dargestellt werden, wenngleich in geringen Ausbeuten. Diese teilweise ungeträgerten Katalysatoren enthalten im Vergleich zu EO-Katalysatoren deutlich höhere Anteile an Silber, an Alkali- und Erdalkalimetallen und an Chlor (siehe auch [BAR-02]). Für 3,4-Epoxi-1-buten (BO), dem Mono-Epoxid von Butadien, werden zwei Mechanismen für den Sauerstoff-Einbau aufgezeigt, die schon für Ethylen diskutiert wurden. Zum einen ist der konzertierte Einbau in die Doppelbindung denkbar, zum anderen könnte die 1,2-Addition über ein Oxametallacyclo-Intermediat ablaufen [MED-99]. Interessant in diesem Zusammenhang ist allerdings, dass Katalysatoren für die EO-Herstellung inaktiv für BO sind, und umgekehrt. Die Ursachen sind kinetischer Natur, denn als selektive Spezies wird atomarer Sauerstoff genannt. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich höhere Olefine an geträgerten Silberkatalysatoren ins jeweilige Epoxid überführen lassen (zum Teil mit nur geringen Umsätzen und Selektivitäten), wenn ihnen der allylische Wasserstoff fehlt oder wenn es sich um kinetisch nicht-reaktiven Wasserstoff handelt. Beispiele dafür sind Styrol, *tert*-Butylethylen und Norbornen.

3.1.1.2 Technischer Katalysator

Silber ist ein exzellenter Oxidationskatalysator. Das beweist sein technischer Einsatz sowohl bei der oxidativen Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd als auch bei der Partialoxidation von Ethylen zu Ethylenoxid [REN-02]. Im zweiten Fall wird das Silber auf Trägermaterialien eingesetzt, normalerweise α -Aluminiumoxid (Korund), seltener auf Silicaten. Einen aufschlussreichen Überblick über eingesetzte Trägermaterialien und ihren Einfluss geben YONG ET AL. [YON-91]. Technisch eingesetzte Träger werden mit einem Precursor des Silbers (meist AgNO_3) imprägniert und anschließend kalziniert. Die fertigen Katalysatoren enthalten etwa 15 % (g g^{-1}) Silber und besitzen eine kleine spezifische Oberfläche ($< 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Siehe Abb. 3-2.

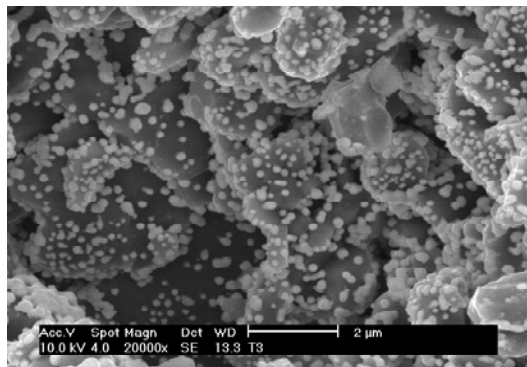


Abb. 3-2: REM-Aufnahme eines frisch präparierten technischen EO-Katalysators ($\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) [DRO-02].

Poröse Oberflächen würden die Totaloxidation begünstigen, weil Ethylenoxid nur langsam aus den Poren heraus diffundiert. Deshalb wird durch den Einsatz von Katalysatoren mit kleinen spezifischen Oberflächen die Selektivität für Ethylenoxid erhöht [REB-02, CON-91].

Struktursensitivität

Von wesentlicher katalytischer Bedeutung ist auch die Größe der Silberpartikel auf dem Träger. Ein frisch präparierter EO-Katalysator erreicht seine höchste Selektivität erst nach einer gewissen Standzeit. Während dieser Zeit finden eine Facettierung der Oberfläche sowie Rekristallisation und Sintern der Silberpartikel statt, deren Durchmesser von einigen Dutzend Nanometern auf bis zu 500 nm und mehr anwachsen können [VER-80]. Diesen Einfluss der Korngröße auf die Selektivität nennt man Struktursensitivität. Bei Untersuchungen an einem Silikat-geträgerten Silberkatalysator zeigten WU ET AL., dass sich mit wachsender Korngröße die Bildung der Totaloxidationsprodukte gegenüber der Entstehung von Ethylenoxid verringert; die Selektivität steigt dadurch stark an [WU-75]. Diese Struktursensitivität wurde

von den Autoren auf veränderte Proportionen von Ecken und Stufen zu niedrig indizierten Flächen zurückgeführt.

Promotoren

Gewöhnlich sind dem Katalysator Zuschläge an Alkali- und Erdalkalimetallen zugesetzt, so genannte Promotoren, welche die Selektivität deutlich erhöhen. Cäsium und Barium haben sich hier als besonders wirkungsvoll erwiesen. Zum einen senken diese Promotoren die Azidität der Trägeroberfläche, so dass die Totaloxidation von Ethylenoxid zurückgedrängt wird (siehe Kap. 3.1.3.1). Zum anderen dienen sie als Zentren für die Adsorption von Kohlendioxid (siehe Kap. 3.1.3.2). Einen interessanten Überblick zum Einfluss des Trägermaterials und der Promotoren gibt die Dissertation von BARTEL [BAR-02]. Bemerkenswert ist, dass nicht nur elektropositive, sondern auch elektronegative Elemente die Selektivität des Katalysators erhöhen, jedoch unter Aktivitätsverlust. Einen positiven Einfluss zeigt beispielsweise Chlor, das im technischen Prozess in Form von chlorhaltigen Verbindungen, vornehmlich 1-5 ppm 1,2-Dichlorethan, im Frischgas zugesetzt wird [MON-01]. Diese Verbindungen deponieren das Chlor auf dem Silber, wo es als Promotor wirkt. Das Trägermaterial ist nicht betroffen. Chlor verhindert die dissoziative Chemisorption von Sauerstoff, der in dieser Form als verantwortlich für die Totaloxidation gilt, und erhöht die Elektrophilie des Oberflächensauerstoffs. Die genaue Wirkung von Promotoren wird in der Literatur kontrovers diskutiert und gilt als noch nicht vollständig geklärt.

3.1.1.3 Rolle des Sauerstoffs

Zwar kommt dem metallischen Silber die Schlüsselrolle als katalytisch aktiver Komponente zu. Jedoch adsorbiert Ethylen nicht an reinen Silberoberflächen [BON-62], ebenso wenig wie zahlreiche andere Gase (H_2 , H_2O , CO , CO_2) [BOW-80]. Für Ethylenoxid ist diese Frage umstritten und es existieren Veröffentlichungen in beide Richtungen [FOR-75, BOW-80]. Sicher ist auf jeden Fall, dass erst die Präadsorption von Sauerstoff Wechselwirkungen oder gar Reaktionen zwischen adsorbierten Sauerstoffspezies und Alkenen erlaubt, dann aber schon bei Umgebungstemperatur [FER-94]. Entsprechend konzentrieren sich viele Arbeiten auf ein näheres Verständnis des Silber/Sauerstoff-Systems, die bereits zum großen Teil in einer Reihe von Übersichtsartikeln zusammengefasst wurden [KIL-74, VER-80, SAC-81, SAN-86, SAN-87, SAN-97]. Dennoch ist die vorhandene Literatur voller gegensätzlicher Aussagen, denn Schlüsselaspekte des Silber/Sauerstoff-Systems sind bislang nur unzulänglich verstanden, so dass die Forschungstätigkeiten auf diesem Gebiet auch zukünftig nicht abreißen werden.

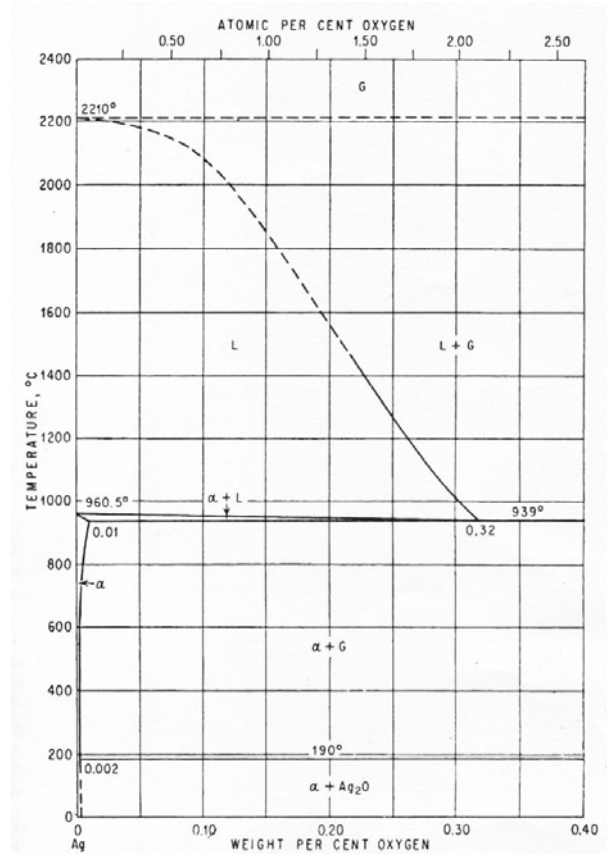


Abb. 3-3: Das Phasendiagramm des Silber/Sauerstoff-Systems (α : α -Modifikation von Silber (kubisch), G: Gasphase, L: flüssige Phase) [HAN-58].

Phasendiagramm

Zum allgemeinen Verständnis kann beitragen, das Phasendiagramm des Silber/Sauerstoff-Systems zu betrachten, das in Abb. 3-3 für Atmosphärendruck und verschiedene Temperaturen gezeigt wird [HAN-58].

Zwischen 0 und 190 °C liegen für den dargestellten Bereich zwei feste Phasen vor, wobei es sich einmal um α -Silber und einmal um Silber(I)oxid handelt. Oberhalb von 190 °C wird der Sauerstoff nicht mehr im Ionengitter gebunden, sondern befindet sich in der Gasphase. Daneben existiert eine feste Phase aus reinem Silber. Ab 939 °C existiert neben dem festen α -Silber noch eine Phase, in der Sauerstoff in flüssigem Silber gelöst vorliegt. Oberhalb von 961 °C verflüssigt sich das Silber vollständig. Darin löst sich bis zu 0,32 % (g g^{-1}) (= 1,08 % (mol mol^{-1})) Sauerstoff. Wird die Löslichkeit des Sauerstoffs überschritten, so bildet der Sauerstoff eine Gasphase. Die Löslichkeit des Sauerstoffs im Silber sinkt mit steigender Temperatur, und oberhalb von 2215 °C (Siedepunkt von Silber) liegt für jedes Mischungsverhältnis eine Gasphase vor, in der Silber und Sauerstoff elementar auftreten.

Bekannte Spezies

Noch weitaus wichtiger zum Verständnis der Vorgänge in der heterogenen Katalyse sind die Wechselwirkungen auf mikroskopischer Ebene. Sauerstoff adsorbiert in mehreren verschiedenen Spezies an Silber. Bekannt sind molekular physisorbierter und chemisorbierter Sauerstoff. Letzterer dissoziiert in Abhängigkeit der bereits bestehenden Bedeckung des Silbers rasch (besonders bei niedriger Bedeckung) zu einer an der Oberfläche adsorbierten atomaren Spezies („surface oxygen“). Diese kann in Schichten nahe der Oberfläche (oberflächennaher Sauerstoff, „subsurface oxygen“) diffundieren, und umgekehrt, und unter Umständen sogar noch tiefer in das Silber hinein („bulk oxygen“). Überdies kann es innerhalb jeder Spezies weitere Zustände geben, deren Anzahl von Sauerstoffdruck, Temperatur, kristallographischer Oberflächenorientierung, Defektstruktur und Defektdichte sowie Vorbehandlung des Katalysators abhängt. Um die Erforschung der beschriebenen Sauerstoff-Spezies hat sich in den letzten Jahren besonders die Forschungsgruppe am BERLINER FRITZ-HABER-INSTITUT der MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT in zahlreichen Einkristalluntersuchungen verdient gemacht. Einen kurzen Überblick geben NAGY UND MESTL [NAG-99]. Allerdings wurde das Silber/Sauerstoff-System meist unter dem Gesichtspunkt der Partialoxidation von Methanol zu Formaldehyd betrachtet, also im technischen Temperaturbereich um 800-920 K und mit einem ungeträgerten, unpromotierten Katalysator [REH-91], so dass die erzielten Erkenntnisse nicht ohne weiteres auf die Partialoxidation von Ethylen zu übertragen sind. Drei atomare Sauerstoff-Spezies wurden dabei per RAMAN-Spektroskopie und in Desorptionsversuchen gefunden: O_α ist auf der Oberfläche situiert, O_β ist im Bulk zu finden und O_γ in der obersten Lage von Silberatomen [BAO-93a, SCH-94]. Besonders bemerkenswert ist die hohe thermische Stabilität von O_γ , das erst bei Temperaturen um 900 K desorbiert und daher als bei der Methanoloxidation selektive Spezies betrachtet wird. Dennoch werden die drei Spezies auch im Zusammenhang mit der EO-Darstellung diskutiert [BAO-93b, HER-96].

Ein reales (technisches) Katalysatorsystem wird schließlich beliebig kompliziert, denn das Silber kann polykristallin vorliegen und erhebliche Mengen an Defekten aufweisen [WAT-03]. Bemerkenswert ist, dass Sauerstoff so fest an elementares Silber gebunden sein kann, dass es nicht einmal oberhalb der Zersetzungstemperatur von Ag_2O (ca. 380 °C) desorbiert, zum Teil auch nicht unter Einwirkung von Wasserstoff [ROV-74, MCK-97a, MCK-97b, MCK-97c, WAT-03]. Infolge dessen kann der Sauerstoff nicht einfach als gelöst betrachtet werden. Zu dieser Thematik siehe auch Kap. 3.1.2.

Selektive Spezies

Seit langem umstritten war und bleibt vorerst die Frage, ob es sich bei der für die Partialoxidation selektiven Spezies um molekular oder atomar adsorbierten, möglicherweise elektrophilen Sauerstoff handelt. Auch der in diesem Zusammenhang stehende Einfluss der oberflächennahen Sauerstoff-Spezies auf die Elektrophilie des Oberflächensauerstoffs ist noch nicht restlos geklärt.

Lange Zeit galt der molekular chemisorbierte Sauerstoff als die in der Partialoxidation von Ethylen selektive Spezies, was sich in der Aufstellung des so genannten 6/7-Modells niederschlug. Dabei wurde davon ausgegangen, dass sechs von sieben Ethylen-Molekülen mit je einem Sauerstoff-Atom von an der Silber-Oberfläche adsorbierten und aktivierten Sauerstoff-Molekülen zu Ethylenoxid oxidiert wird. Die übrigen sechs Sauerstoff-Atome bleiben an der Silber-Oberfläche adsorbiert, wodurch diese oxidiert wird, und können nur noch die Totaloxidation des siebten Ethylenmoleküls zu Kohlendioxid und Wasser bewirken. Aus dieser Vorstellung resultiert eine sogenannte „natürliche“ maximale Selektivität von 6/7 bzw. 85,7 %, ein Wert, der über Jahrzehnte nicht übertroffen werden konnte.

Mit atomarem Sauerstoff kann theoretisch eine Selektivität von 100 % erreicht werden. Mittlerweile gilt als sehr wahrscheinlich, dass eine atomare Spezies für die Partialoxidation selektiv ist, während molekularer Sauerstoff für die Totaloxidation verantwortlich zeichnet. Ein Hinweis dafür ist beispielsweise, dass unter Ausschluss von molekularem Sauerstoff bei Anwendung tiefer Temperaturen atomar adsorbierter Sauerstoff nicht mehr kombinieren kann, aber dennoch Ethylenoxid entsteht [SAN-87, SAN-97]. Die generelle Bedeckung der Silberoberfläche und das Verhältnis von oberflächennahem zu Oberflächen-Sauerstoff spielen eine wichtige Rolle im Verhalten des Sauerstoffs gegenüber Ethylen. Bei vollständiger Bedeckung von Silber tritt ein Verhältnis von einem Sauerstoffatom pro Silberatom auf (wie in AgO). Dabei befindet sich die eine Hälfte des Sauerstoffs an der Oberfläche des Katalysators, die andere Hälfte hingegen in oberflächennahen Schichten, so dass sich die Oberfläche selbst in einer Stöchiometrie gemäß Ag₂O präsentiert. Bei großer Belegung der Oberfläche zieht der oberflächennahe Sauerstoff Elektronendichte von der Silberoberfläche ab, wodurch der Oberflächensauerstoff polarisierbar wird [PIN-90]. Bei Kontakt mit einem Alken führt die Wechselwirkung der π -Elektronen mit dem Oberflächensauerstoff zu einem Elektronenfluss vom Sauerstoff zum Silber, so dass der Sauerstoff elektrophil(!) mit dem Alken reagiert. Bei niedriger Bedeckung tritt der polarisierende Effekt aufgrund des Mangels an oberflächennahem Sauerstoff nicht ein, der Oberflächensauerstoff reagiert nukleophil und

kann als LEWIS-Base fungieren, wodurch Totaloxidation bevorzugt wird [SAN-97]. Eine interessante These bezüglich der atomaren, für die Epoxidation Spezies wird von CARTER UND GODDARD vertreten [CAR-88, CAR-89]. Sie stellen den so genannten SAO-Mechanismus (Englisch: Surface Atomic Oxyradical, SAO) vor, bei dem ein atomares radikalisches Sauerstoff-Anion verantwortlich für die Partialoxidation ist. Unter Reaktionsbedingungen ist praktisch kein molekularer Sauerstoff auf der Silberoberfläche vorhanden, während zwischen ca. 100 und 500 °C aufgrund der dissoziativen Adsorption mit Diffusion in oberflächennahe Schichten stets atomarer Sauerstoff an der Oberfläche zur Verfügung steht. Der Oberflächensauerstoff wird in zwei Spezies eingeteilt. Die erste ist die selektive SAO-Spezies, die über ein ungepaartes Elektron in einem p-Orbital verfügt und daher praktisch ohne Aktivitätsbarriere mit einer olefinischen Doppelbindung reagieren kann. Die zweite ist eine unselektive di- σ Spezies, die vergleichsweise fest an die metallische Oberfläche gebunden ist. Die Entstehung der jeweiligen Spezies ist eng mit der Bedeckung verknüpft. Ist diese niedrig, wird hauptsächlich die di- σ Spezies gebildet; bei hoher Bedeckung wird die SAO-Spezies bevorzugt. Für eine Unterscheidung von wenigstens zwei verschiedenen Oberflächenspezies spricht auch, dass oberflächennaher und Oberflächensauerstoff ineinander übergehen können, aber oberflächennaher Sauerstoff, der wieder an der Oberfläche erscheint, nicht mehr für die selektive Oxidation zur Verfügung steht.

3.1.1.4 Sauerstoff-Desorption

Zahlreiche Untersuchungen an Silberoberflächen von Einkristallen und geträgerten Katalysatoren haben sich mit dem Desorptionsverhalten von Sauerstoff beschäftigt, und viele der oben gezeigten Ergebnisse zu den verschiedenen Spezies beruhen auf solchen Untersuchungen. Dieses Verhalten lässt sich vor allem durch Desorptionstemperaturen und Aktivierungsenergien beschreiben, die beide ein Maß für die Stabilität und Reaktivität der Spezies sind. Für die Sauerstoff-Desorption von Ag(110) beispielsweise ermittelten BOWKER ET AL. eine Aktivierungsenergie von 175 kJ mol^{-1} [BOW-80], was in guter Übereinstimmung mit Werten anderer Autoren von $142\text{-}188 \text{ kJ mol}^{-1}$ steht [ENG-76, ROV-76, KOL-72]. Die Desorption fand bei 300-350 °C statt. HENRIQUES ET AL. fanden bei der Untersuchung der Sauerstoff-Desorption von geträgerten Silberkatalysatoren Desorptions-Maxima bei 256 und 583 K (310 °C) [HEN-93]. Der zweite Wert steht dabei in Übereinstimmung mit dem anderer Autoren [SAN-87], die für die Sauerstoff-Desorption von Silber-Einkristallen Aktivierungsenergien von 167 (111)-Ebene bzw. 179 kJ mol^{-1} (110)-Ebene bestimmten.

Neuere Untersuchungen an geträgertem Silber bestätigen die Existenz von zwei Sauerstoffspezies, die bei unterschiedlichen Temperaturen desorbieren, und unter einer Ethylen-haltigen Atmosphäre verschiedene Selektivitäten bezüglich des Ethylenoxids zeigen [Cou-05]. Die Autoren beschreiben dazu zwei Desorption-Prozesse bei ca. 90 °C und ca. 190 °C. Der erste Prozess hat eine Aktivierungsenergie von 60 kJ mol⁻¹ und zeigt bei unvorbehandelter und frisch oxidierte Oberfläche eine Selektivität von ca. 57 %. Der zweite Prozess läuft mit ca. 34 % Selektivität ab und wird mit ca. 170 kJ mol⁻¹ aktiviert. Als reaktives Intermediat für die Partial- wie auch Totaloxidation wird ein Oxametallazyklus vorgeschlagen.

3.1.2 Silberoxide

Wenn man das Desorptionsverhalten von Sauerstoff von Silberoberflächen betrachtet, liegt nahe, auch die direkten Verbindungen aus beiden Elementen, die zwei Silberoxide Ag₂O und AgO, und ihr Zersetzungsverhalten zu untersuchen. In diesem Zusammenhang ist neben der thermischen Stabilität der Oxide [WAT-03] besonders das Verhalten gegenüber organischen Sonden interessant.

3.1.2.1 Silber(I)oxid

Silber(I)oxid findet zahlreiche Anwendungen in der Heterogenen Katalyse und in der Materialwissenschaft. Katalysatoren, als deren Prekursor es dient oder die das Oxid selbst enthalten, werden für die Zersetzung von Ozon und halogenhaltigen organischen Materialien eingesetzt. Weiter bekannt sind Oxidationskatalysatoren für Kohlenmonoxid und leichtflüchtige organische Substanzen (Englisch: Volatile Organic Compounds, VOC), die auf Silber(I)oxid basieren. Besonders erwähnenswert ist der Einsatz von Silber(I)oxid in der bemannten Raumfahrt, wo es als thermisch regenerierbares Absorptionsmittel für Kohlendioxid und Wasser zur Reinhaltung der Atemluft dient [WAT-01].

Unter Standardumgebungsbedingungen (Englisch: Standard conditions for temperature and pressure STP: T = 273,15 K, p = 100 kPa) liegt Silber(I)oxid (M(Ag₂O) = 231,7 g mol⁻¹) als dunkelgrauer Feststoff vor [HOL-95]. Gemäß seinem Phasendiagramm (Abb. 3-4) existieren drei verschiedene Modifikationen [WER-82].

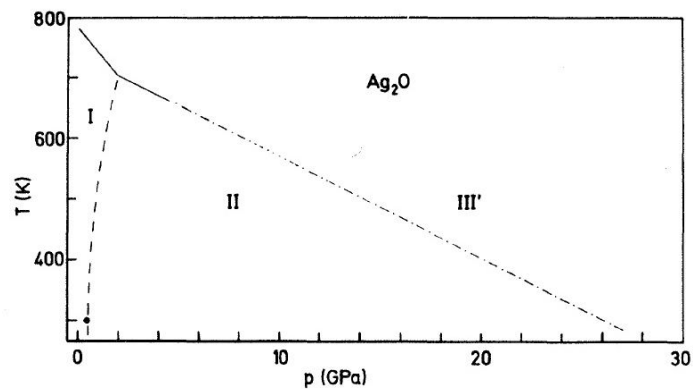


Abb. 3-4: Das Phasendiagramm von Silber(I)oxid [WER-82].

Strukturen

Silber(I)oxid liegt unter STP-Bedingungen in einer kubischen Struktur (I) vor, die auf der Anticristobalit-Struktur basiert. Wie in Abb. 3-5 dargestellt ist, wird jedes Sauerstoffatom tetraedrisch von vier Ag-Atomen und jedes Ag-Atom linear von zwei Sauerstoffatomen umgeben [NOR-02].

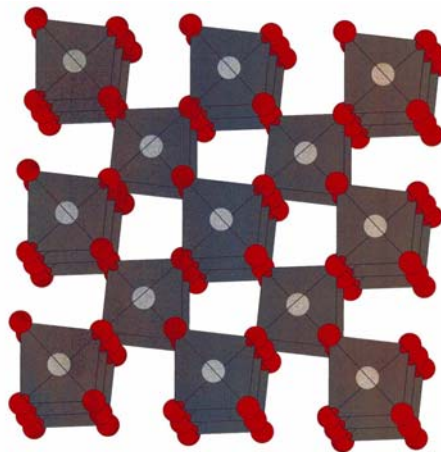


Abb. 3-5: Die kubische Struktur (I) von Silber(I)oxid (rot: Sauerstoffatome, grau: Silberatome) [NOR-02].

Erst bei Drücken ab 4000 bar geht die kubische Struktur in eine hexagonale über. Wie Abb. 3-6 zeigt, bilden die Silberatome in diesem Fall Schichten aus kantenverknüpften Oktaedern, wobei die Oktaederlücken von Sauerstoffatomen besetzt werden.

Über die Hochdruck-Modifikation (III) sind keine weiteren Angaben bekannt.

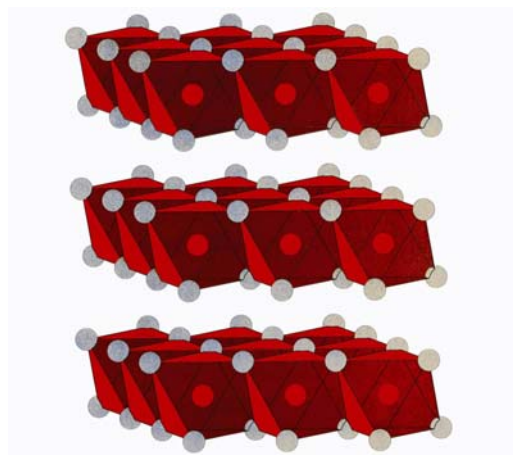
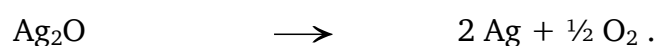


Abb. 3-6: Die hexagonale Struktur (II) von Silber(I)oxid (rot: Sauerstoffatome, grau: Silberatome) [KAB-63].

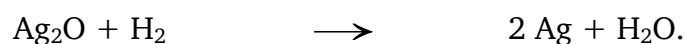
Reaktivität

Silber(I)oxid ist thermisch instabil und sein Zerfall ist sehr gut untersucht. Es zersetzt sich beim Erhitzen auf über 200 °C gemäß folgender Reaktionsgleichung in einem einzigen Schritt in die Elemente [HOL-95]:



In der Literatur werden unterschiedlichste Zersetzungstemperaturen angegeben, die auf die Zersetzungsatmosphären, Drücke oder Vorbehandlungen zurückgeführt werden können. Auch kann das entstehende Silber⁰ die Reaktion autokatalytisch beeinflussen [LVO-99]. Angaben für die Aktivierungsenergie des Zerfalls (im Vakuum) schwanken zwischen 103 und 137 kJ mol⁻¹, wobei meist Werte im Bereich 114-120 kJ mol⁻¹ angegeben werden. Einen Überblick findet man in „GMELINS Handbuch der Anorganischen Chemie“ [GME-71a] sowie bei L'VOV, der für die Reaktion einen Temperaturbereich von 174 bis 400 °C und Aktivierungsenergien von 118-180 kJ mol⁻¹ zitiert [LVO-99]. NAKAMORI ET AL. geben für die Zersetzung unter Stickstoff eine bei 330 °C isotherm bestimmte besonders hohe Aktivierungsenergie von 404 kJ mol⁻¹ an und finden die maximale Reaktionsgeschwindigkeit bei 430 °C (für $\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$) [NAK-74].

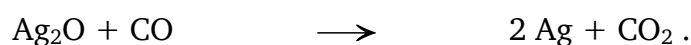
Reduktionsmittel reduzieren Ag₂O zum Metall und einem oder mehreren Oxidationsprodukten. Mit Wasserstoff reagiert Ag₂O bereits knapp oberhalb der Umgebungstemperatur leicht zu Silber und Wasser [GME-71a]:



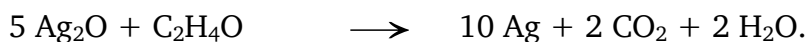
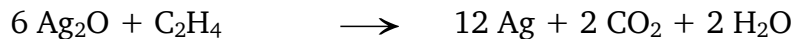
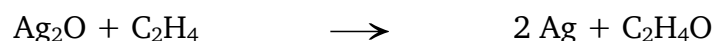
Die Aktivierungsenergie beträgt zwischen 44 und 63 kJ mol⁻¹, es wurden sogar Werte bis zu

96 kJ mol⁻¹ gefunden [GME-71a]. NAKAMORI ET AL. fanden einen noch höheren Wert (104 kJ mol⁻¹ bei Normaldruck) und eine maximale Reaktionsgeschwindigkeit bei 75 °C (für $\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$) [NAK-74]. Diese deutlichen Unterschiede sind nicht zuletzt auf die hohe Reaktivität von Wasserstoff und die starke Exothermie der Reaktion zurückzuführen, die leicht Übertemperaturen in der Probe erzeugen und damit zur Verfälschung der Ergebnisse führen kann.

Auch die Reaktion mit Kohlenmonoxid bei Umgebungstemperatur ist nachgewiesen [GME-71a]:

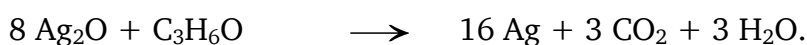
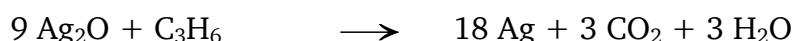
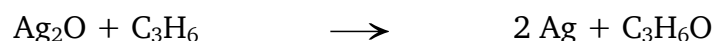


Bei einer Reduktion durch Ethylen findet die Partialoxidation zu Ethylenoxid statt. Aber auch die Totaloxidation sowohl des Ethylens als auch des Ethylenoxids treten als Nebenreaktionen auf. Die maximale Reaktionsgeschwindigkeit liegt nach NAKAMORI ET AL. bei 190 °C (für $\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$) und die Aktivierungsenergie wird mit 161 kJ mol⁻¹ angegeben [NAK-74]:



SPATH ET AL. geben für diese Reaktion unter Anwendung eines Ethylen/Luft-Gemischs einen Temperaturbereich von 135-160 °C an und berechnen eine Aktivierungsenergie von 120 kJ mol⁻¹ (unter Normaldruck) [SPA-72]. Das Auftreten von Ethylenoxid wird jedoch nicht beschrieben, da es vermutlich durch den vorhandenen Luft-Sauerstoff vollständig oxidiert wird.

Bei der Reduktion von Silber(I)oxid durch Propylen sind analoge Reaktionen mit der Bildung von Propylenoxid prinzipiell formulierbar:



Bislang sind in der Literatur jedoch weder diese Reaktionen noch überhaupt das Verhalten von Silber(I)oxid gegenüber Propylen beschrieben worden. Zudem kann vor dem Hintergrund

der schwierigen Umsetzung von Propylen zu Propylenoxid an technischen Silberkontakten kaum erwartet werden, dass an Ag_2O Partialoxidationsprodukte gebildet werden.

Ag_2O als selektive Spezies auf dem technischen Katalysator

Wie oben beschrieben, ist reines Ag_2O in der Lage, Ethylen zu Ethylenoxid zu oxidieren. Auch wurde das Oxid des Öfteren als selektive Spezies auf Silberkatalysatoren beschrieben, besonders auf sauerstoffreichen Oberflächen [VER-80, SAN-87, BAL-98 (nach BAR-02)]. Allerdings wird immer wieder diskutiert, ob unter technischen Reaktionsbedingungen überhaupt ein Oberflächenoxid des Silbers vorhanden sein kann [PIN-90], da dies aus thermodynamischer Sicht aufgrund geringer Oberflächenbedeckung mit Sauerstoff unmöglich scheint [SAN-87]. Untersuchungen mit Elektronenbeugung (Englisch: Low Energy Electron Diffraction, LEED) und Röntgeninduzierter Photoelektronenspektroskopie (Englisch: X-Ray Photon Spectroscopy, XPS) zeigen jedenfalls, dass die (111)-Ebene von Silber fast identisch mit der (111)-Ebene von Ag_2O ist, wobei der Sauerstoff eher in die Oberfläche eingebettet als darauf adsorbiert ist [SAN-87].

3.1.2.2 Silber(I,III)oxid

Seine wichtigste Anwendung findet dieses Oxid als Kathodenmaterial in Zink-Silberoxid-Knopfzellen, wo es sich durch große Energiefreisetzung pro Gewichtseinheit, hohe Entladungseffizienz und konstante Spannung auszeichnet [WAT-01]. Trotz hervorragender Lagerfähigkeit findet diese Anwendung ihre Grenzen in der thermischen Zersetzung des Silber(I,III)oxids, die daher Gegenstand zahlreicher Untersuchungen ist [TAK-96, KO-89]. In organischen Reaktionen ist AgO ebenfalls ein nützliches Reagenz. So kann man bei brom- oder chlorhaltigen Toluolderivaten das Halogenatom unter Einwirkung von AgO durch deprotonierten Alkohol ersetzen und so den entsprechenden Ether erhalten [ORT-93].

Strukturen

Silber(I,III)oxid ($M(\text{AgO}) = 123,9 \text{ g mol}^{-1}$) liegt bei Normalbedingungen als schwarzer, diamagnetischer, halbleitender Feststoff vor. Das Auftreten von Diamagnetismus beweist, dass keine Ag^{II} -Ionen vorhanden sind, sondern tatsächlich das gemischtvalente $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ vorliegt [NEI-51, HOL-95]. Seine Struktur und insbesondere die Wertigkeit der Silberionen waren lange Zeit umstritten, bis beide Fragen in der Mitte des letzten Jahrhunderts geklärt werden konnten [MCM-54, SCA-58, SCA-60, MCM-60]. Beschrieben ist als monoklines AgO eine verzerrte kubisch-flächenzentrierte Modifikation, in der jedes Ag^{III} -Ion quadratisch planar mit vier Sauerstoffatomen und jedes Ag^{I} -Ion linear mit zwei Sauerstoffatomen koordiniert ist [MCM-62, GME-71a, JAN-88].

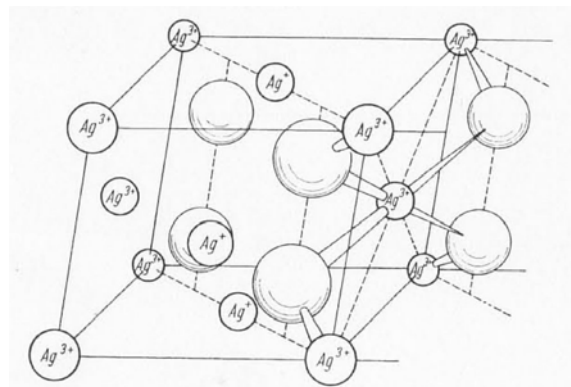


Abb. 3-7: Monokline Struktur von Silber(I,III)oxid [MCM-62, GME-71a].

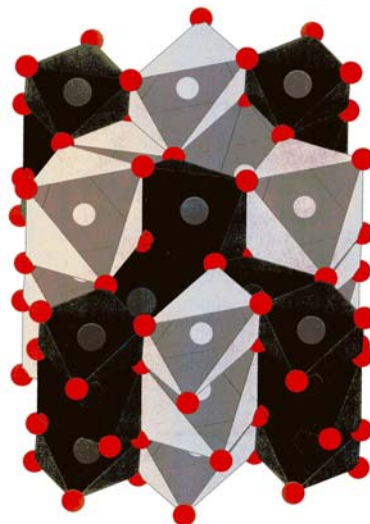
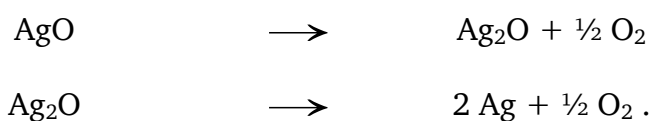


Abb. 3-8: Die tetragonale Kristallstruktur von Silber(I,III)oxid (rot: Sauerstoff, hellgrau: Ag^{I} , dunkelgrau: Ag^{III}) [Yvo-86, Yvo-87].

Mittels Röntgenstrukturanalyse wurde eine weitere, in Abb. 3-8 dargestellte, tetragonale Kristallstruktur ermittelt, in welcher der Sauerstoff die Ecken von stark verzerrten kantenverknüpften Oktaeder besetzt, wobei Ag^{I} - bzw. Ag^{III} -Ionen die Oktaederlücken füllen [Yvo-86, Yvo-87].

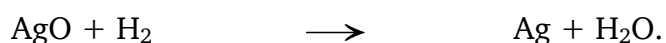
Reaktivität

Silber(I,III)oxid ist bis ca. 100 °C beständig [GME-71a, HOL-95]. Darüber hinaus zersetzt es sich unter Inertgas in zwei Schritten über das Silber(I)oxid in die Elemente, wobei der zweite Zersetzungsschritt dem von Silber(I)oxid entspricht (siehe dort, Kap. 3.1.2, S. 25):



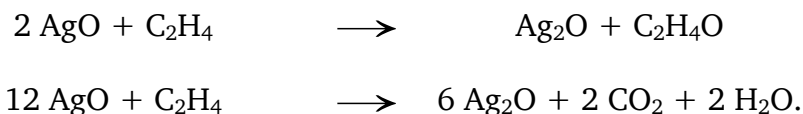
Bereits zahlreiche Autoren haben sich mit dem Zerfall von AgO zu Ag₂O und der entsprechenden Kinetik beschäftigt. TISSOT ET AL. geben für die Zersetzung von AgO zu Ag₂O unter Stickstoff (125-170 °C) verschiedene Aktivierungsenergien an: 110 kJ mol⁻¹ für monoklines AgO, 122 kJ mol⁻¹ für tetragonales AgO und 140 kJ mol⁻¹ für größere monokline Kristalle [TIS-90]. KO UND CHUANG geben einen Wert von 133 kJ mol⁻¹ für den ersten (ca. 220 °C) sowie 283 kJ mol⁻¹ für den zweiten Zersetzungsschritt (ca. 410 °C) an, ermittelt unter „normaler Atmosphäre“, vermutlich also Luft [KO-89]. DALLEK ET AL. finden – ebenfalls nur für den ersten Schritt – Werte im Bereich von 126-133 kJ mol⁻¹ (ca. 210 °C) und bestätigen damit noch ältere Werte, bestimmen jedoch keine Aktivierungsenergie für den zweiten Prozess (ca. 430 °C bei $\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$) [DAL-86].

Die Reduktion von AgO mit Wasserstoff verläuft in einem Schritt [GME-71a]:



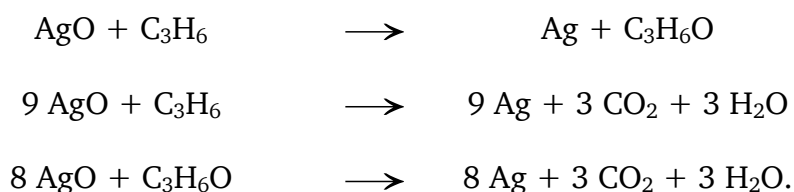
TISSOT ET AL. beschreiben zwar auch die intermediäre Bildung von Ag₂O, das in teilreduzierten Proben gefunden wurde, jedoch aufgrund seiner Reaktivität gegenüber Wasserstoff sehr schnell weiterreagiert – die Autoren beschreiben, dass die Reaktion bereits bei 30 °C startet. Daher wurde eine Aktivierungsenergie für die gesamte Reaktion ermittelt. Sie fanden je nach Modifikation des Silber(I,III)oxids Aktivierungsenergien von 55 (monoklin) bzw. 56 kJ mol⁻¹ (tetragonal) [TIS-90].

Die Reduktion mit Ethylen dagegen verläuft wie die thermische Zersetzung über Ag₂O als Zwischenprodukt. Hierbei treten sowohl Partialoxidation als auch Totaloxidation auf [Tis-90]:



TISSOT ET AL. haben keine Aktivierungsenergien bestimmt. Allein bei SPATH ET AL. finden sich Werte, die allerdings (mit Bezug auf die Partialoxidation von Ethylen) unter einem Ethylen/Luft-Gemisch ermittelt wurden. Für den ersten und alleinigen Schritt geben die Autoren eine Aktivierungsenergie von 75 kJ mol⁻¹ (bei 135-160 °C) an, und führen zusätzlich für die Ethylen/Luft-Reduktion von Ag₂O einen Wert von 120 kJ mol⁻¹ (ebenfalls bei 135-160 °C) auf. Da für die Untersuchungen das reine TG-Signal betrachtet wurde, und nicht etwa das DTG-Signal, ist es denkbar, dass unter der entsprechenden Masseabnahme zwei Prozesse verborgen sind, die nicht aufgelöst wurden [SPA-72]. Den Reaktionsprodukten stehen schließlich die in Kap. 3.1.2 aufgezeigten Reaktionswege des Ag₂O offen.

Bei der Reduktion von Silber(I,III)oxid durch Propylen sind grundsätzlich die gleichen Reaktionen wie bei der Ethylen-Reduktion formulierbar:



In der Literatur finden sich jedoch keine Angaben über das Verhalten von Silber(I,III)oxid gegenüber Propylen. Doch auch hier gilt – wie beim Ag₂O: vor dem Hintergrund der deutlich schwierigeren Umsetzung von Propylen zu Propylenoxid an technischen Silberkontakten kann kaum eine Bildung des Partialoxidationsproduktes an AgO erwartet werden.

AgO als selektive Spezies auf dem technischen Katalysator

Wie oben gezeigt wurde, geben verschiedene Autoren an, dass auch AgO in der Lage sein soll, Ethylen zu Ethylenoxid zu oxidieren. Aufgrund seiner Struktur und der Ladung des vorhandenen Sauerstoffs wird in der älteren Literatur eine Beteiligung von AgO an der Partialoxidation von Ethylen diskutiert [TAN-75, SAN-87]. Außerdem entspricht die Stöchiometrie der katalytisch aktiven Silberoberfläche mit eingebettetem Sauerstoff am ehesten der des AgO [SAN-87]. In der jüngeren Literatur finden sich jedoch keine Hinweise mehr auf die Anwesenheit oder gar Beteiligung von AgO an der Partialoxidation von Ethylen zu Ethylenoxid.

3.1.2.3 Weitere Silberoxide

Bekannt sind die Silberoxide Ag_2O_3 , in dem das Silber als Ag^{III} vorliegt, und das gemischtvalente Ag_3O_4 , bei dem in der Form $\text{Ag}^{\text{II}}\text{Ag}_2^{\text{III}}\text{O}_4$ zum ersten Mal zweiwertiges Silber nachgewiesen werden konnte. Beide Oxide sind allerdings nur unter elektrochemischen Bedingungen darstellbar, metastabil gegenüber dem Zerfall in Ag_2O bzw. AgO und O_2 und noch nicht im Zusammenhang mit der Partialoxidation einfacher Olefine untersucht worden [STA-85, STA-86a, STA-86b, STA-87]. Weiter kennt man das dunkle Ag_3O , bei dem Silber in der Oxidationsstufe $2/3$ vorliegt und das in einer anti- BiI_3 -Struktur kristallisiert [HOL-95].

3.1.3 Totaloxidation

Das Reaktionsnetz der Partialoxidation einfacher Olefine kann nicht untersucht werden, ohne dass die Totaloxidation betrachtet wird (vgl. Abb. 3-1). Kohlendioxid spielt eine wesentliche Rolle, denn seine Entstehung senkt auf der einen Seite zwar die Selektivität der Reaktion, auf der anderen Seite kann sich seine Anwesenheit durchaus positiv darauf auswirken.

3.1.3.1 Mechanismen

Aufgrund unterschiedlicher einleitender Schritte für die Partial- und die Totaloxidation von Ethylen laufen diese auf verschiedenen Reaktionswegen ab. Die direkte Verbrennung von Ethylen und Propylen – nicht auf dem Weg über die Partialoxidation – erfordert die Abstraktion eines Wasserstoff-Atoms. Der Bruch dieser C-H-Bindung ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Verbrennung. Nach CARTER UND GODDARD ist dazu bei Ethylen eine Barriere von 164 kJ mol^{-1} zu überwinden, während der Ausbau eines

Wasserstoff-Atome aus Propylen mit lediglich 69 kJ mol^{-1} aktiviert werden muss. Die Unterschiede liegen in den C-H-Bindungsstärken von Ethylen (494 kJ mol^{-1}) und Propylen (368 kJ mol^{-1}) [CAR-88].

Bemerkenswert ist, dass CARTER UND GODDARD für den Mechanismus der an Silber favorisierte Totaloxidation von Propylen statt der gängigen Erklärung (Abspaltung des allylischen Wasserstoffs) die Abspaltung des γ -Wasserstoffs durch ein zur SAO-Spezies benachbartes Zentrum vorschlagen [CAR-88, CAR-89].

Für die Totaloxidation von Ethylenoxid ist die am weitesten verbreitete Erklärung, dass das Molekül zuerst von sauren Zentren des Trägers katalysiert zu Acetaldehyd isomerisiert und dann am Silber totaloxidiert wird [YON-91, SAN-97]. Dieser Standpunkt ist jedoch keineswegs unumstritten. Einige Publikationen und eigene Untersuchungen stellen diesen Weg in Frage. So könnte die Totaloxidation alternativ über ein Acetat oder Oxalat-Intermediat laufen [FOR-75, FER-94, GRI-00]. Im Übrigen ist der EO-Abbau auch durch Adsorption an Oberflächensauerstoff mit anschließender Zersetzung zu Ethylen und adsorbiertem Sauerstoff oder durch Polymerbildung möglich [FER-94].

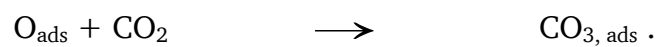
3.1.3.2 Kohlendioxid

In den letzten Jahrzehnten war nicht nur das Silber/Sauerstoff-System Ziel zahlreicher Untersuchungen, sondern es wurden auch Wechselwirkungen des Katalysators mit anderen Gasen erforscht. Eine wesentliche Rolle spielt das Totaloxidationsprodukt Kohlendioxid. Dieses Gas adsorbiert nicht an sauerstofffreiem Silber [STU-82, SOL-91], sondern – wie Ethylen – nur an Silberoberflächen, an denen bereits Sauerstoff preadsorbiert ist [CZA-66]. Ethylen muss am Silber adsorbieren, um oxidiert zu werden. Die besondere Bedeutung von Kohlendioxid resultiert daraus, dass es mit Ethylen um die Adsorptionsplätze konkurriert, die für die Totaloxidation von Ethylen benötigt werden [BUL-91a, MIL-94]. Die Partialoxidation wird dadurch nicht negativ beeinflusst [SAN-87]. Bei den Adsorptionsplätzen handelt es sich ganz offensichtlich um den Oberflächensauerstoff, der allein für die Totaloxidation verantwortlich ist; er wird quasi durch Kohlendioxid „titriert“. Die Wirkungsweise von Kohlendioxid ist teilweise mit der des Promotors Chlor vergleichbar, zudem sind beide Effekte additiv und unter Reaktionsbedingungen reversibel: die Anwesenheit von Kohlendioxid senkt zwar die Aktivität des Katalysators, erhöht aber zugleich die Selektivität [GRI-84]. Der Einfluss von Kohlendioxid hängt weiterhin stark von der Alkali-Dotierung des Katalysators ab, da es auf dotierten Oberflächen wesentlich besser adsorbiert als auf reinem Silber [MAY-89].

Oberflächenstrukturen

Zahlreiche Autoren haben die Existenz von Carbonaten auf der Oberfläche von Silberkatalysatoren nachgewiesen. Dennoch – verglichen mit den intensiven Bemühungen, das Silber/Sauerstoff-System zu verstehen, haben sich relativ wenige Arbeiten mit der Rolle von Carbonaten beschäftigt. Einen kurzen Überblick über die Wechselwirkungen von Kohlendioxid mit Silber gibt SOLYMOSI [SOL-91].

Sowohl unter Reaktions- als auch Adsorptionsbedingungen stehen die Oberflächenspezies mit der Gasphase im Gleichgewicht [BUL-91a, BUL-91b]:



Kohlendioxid liegt meist vergleichsweise fest gebunden als zweizähniges Carbonat oder einzähniges Hydrogencarbonat an der Oberfläche vor. Diese Strukturen (Abb. 3-9) wurden erstmals von FORCE UND BELL nach Untersuchungen mit IR-Spektroskopie vorgeschlagen [FOR-75, VER-80].

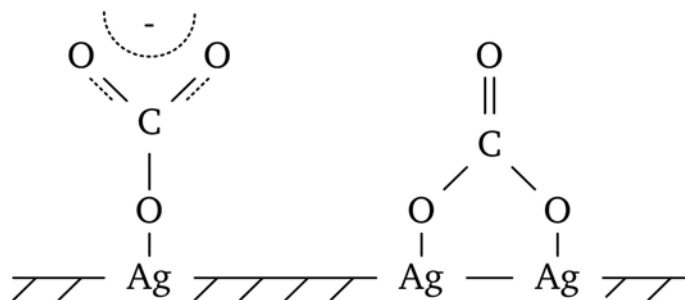


Abb. 3-9: Die Carbonate auf der Silberoberfläche. *Links* das einzähnige Hydrogencarbonat, *rechts* das zweizähnige Carbonat [FOR-75, VER-80].

Die Sauerstoff-Atome der Strukturen sind dabei chemisch identisch, wie Isotopen-Versuche und DTA-Experimente belegen. Offenbar können die beiden gezeigten Strukturen leicht ineinander übergehen [BOW-80]. Von STUVE ET AL. durchgeführte Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (Englisch: Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS) stellen dies zwar in Frage: für ihre Messtemperatur von 100 K wiesen sie einzig die einzähnige Struktur nach; für erhöhte Temperaturen konnten sie deren alleiniges Vorliegen jedoch nicht eindeutig belegen [STU-82].

Thermische Stabilität und Desorption der Carbonate

Neben dem oft nachgewiesenen physisorbierten und damit schwach gebundenem Kohlendioxid (Desorption bei ca. 130 K [STU-82]) wiesen MILLAR ET AL. mittels IR-Spektroskopie eine vergleichsweise stark gebundene molekulare Spezies mit einem Desorptionsmaximum bei 261 K nach [MIL-94]. Beide Spezies befinden sich jedoch weit außerhalb des technisch relevanten und damit breiter untersuchten Temperaturbereichs.

Zahlreiche Desorptionsversuche bei erhöhten Temperaturen zeigen, dass am Katalysator chemisorbiertes Kohlendioxid im Vakuum bei etwa 190-210 °C desorbiert [BOW-80, SAN-87, SOL-91]. Die Aktivierungsenergien betragen dabei zwischen 84 und 102 kJ mol⁻¹ [CZA-66, nach SOL-91]. BACKX ET AL. beschreiben außerdem, dass auf die Kohlendioxid-Desorption bei ca. 150 °C (Aktivierungsenergie ca. 113 kJ mol⁻¹) die Desorption von Sauerstoff folgt (ca. 310 °C) [BAC-83]. Demzufolge kann nach der Desorption des Kohlendioxids der weiterhin adsorbierte Sauerstoff bei höheren Temperaturen desorbiert werden (siehe oben, Kap. 3.1.1.4). Alle beschriebenen Temperaturen sind vergleichbar mit der Zersetzungstemperatur von Silbercarbonat (s. u., Kap. 3.1.4) und liegen generell etwas unterhalb des technischen Temperaturbereichs der Ethylen-Partialoxidation.

Weiter erwähnenswert ist, dass sich Kohlenmonoxid vergleichbar wie Kohlendioxid auswirkt, da es von Gasphasen- oder Oberflächensauerstoff schnell zu diesem oxidiert wird, so dass dann die oben geschilderten Reaktionswege offen stehen. Kohlenmonoxid wird vor allem in Einkristallexperimenten verwendet, um Oberflächensauerstoff zu titrieren und so die Bedeckung zu bestimmen. Dieser Vorgang, der auch als „clean-off“ bezeichnet wird, befreit die Oberfläche besser von adsorbiertem Sauerstoff als die Anwendung von Wasserstoff [BOW-80, MCK-97c].

3.1.4 Silbercarbonat

Bei der Untersuchung der Desorption von an Silber adsorbiertem Kohlendioxid ist es nur ein kleiner Schritt, auch das Verhalten der direkten Verbindung dieser Stoffe, dem Silbercarbonat Ag₂CO₃ zu betrachten. Weitere Carbonate des Silbers sind nicht bekannt. Silbercarbonat ist als Verunreinigung in Silberoxid vorhanden, sobald dieses der Luft ausgesetzt wird. Daher muss auch davon ausgegangen werden, dass Silbercarbonat auf Katalysatoren im technischen Prozess entsteht, denn das Prozessgas enthält große Anteile an Kohlendioxid [EPL-98]. Es existieren zahlreiche Veröffentlichungen zu den Phasenübergängen und der anschließenden

Zersetzung des Carbonats, das mit thermischen Methoden, Gasanalytik und Oberflächenspektroskopie untersucht wurde [NOR-02, SAW-89a, SAW-89b, SAW-89c, SAW-91a, SAW-91b].

Strukturen

Silbercarbonat kristallisiert im Aragonit-Strukturtyp [HOL-95, MÜL-96]. Wenigstens zwei weitere Strukturtypen existieren unter hohen Temperaturen ($> 150\text{ °C}$) und hohen Kohlendioxid-Drücken ($> 3\text{ bar}$) [NOR-02, GME-71b].

Wie alle Carbonate ist Silbercarbonat in einem weiten Bereich IR-aktiv, wodurch sich IR-Spektroskopie als ideales Werkzeug zur Untersuchung anbietet. Abb. 3-10 zeigt ein in Transmission aufgenommenes Spektrum [ALD-81].

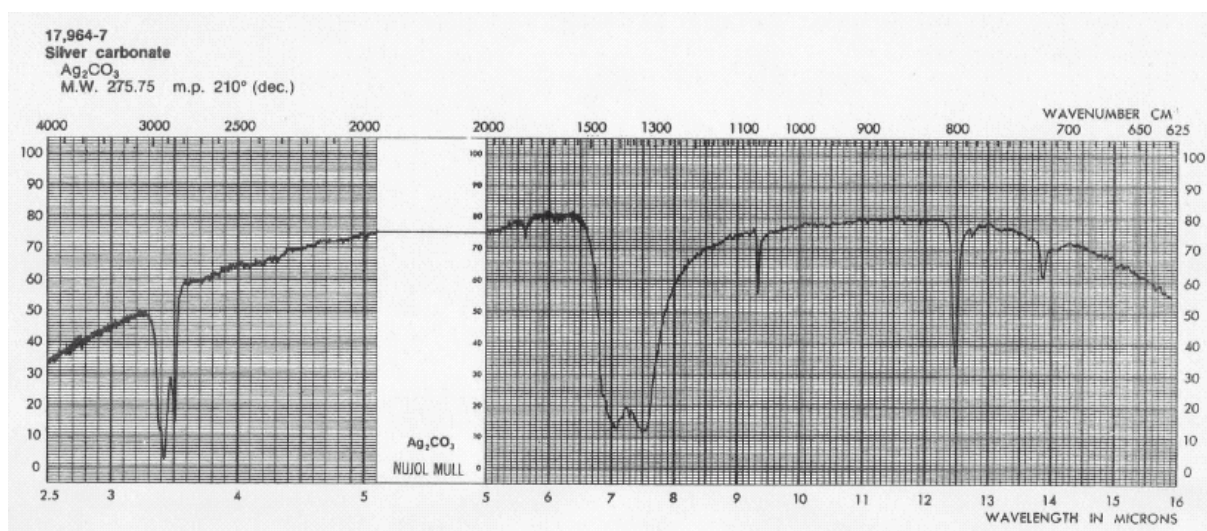
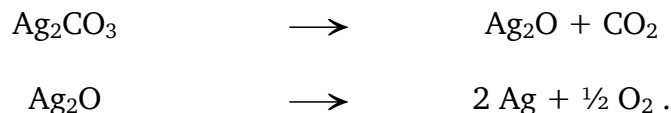


Abb. 3-10: Transmissions-Infrarot-Spektrum von Silbercarbonat mit Angabe der Wellenzahlen der stärksten sichtbaren Banden (Umschaltstelle bei 2000 cm^{-1}) [ALD-81].

Reaktivität

Die thermische Stabilität von Silbercarbonat ist gut beschrieben, und die Zersetzung unter verschiedenen Gasatmosphären, vor allem Stickstoff und Kohlendioxid, war Objekt zahlreicher Arbeiten [GME-71a, GME-71b, BAR-72, VAS-80, MAY-89, MAY-90, MIL-94]. Die thermische Zersetzung von Ag_2CO_3 erfolgt in zwei Stufen. Primär zersetzt sich Silbercarbonat zu Silber(I)oxid, wobei reversibel Kohlendioxid frei wird [WYD-67]. In der zweiten Stufe, dem Zerfall des zuvor gebildeten Silber(I)oxids (siehe dort, Kap. 3.1.2, S. 25), wird reversibel Sauerstoff freigesetzt:

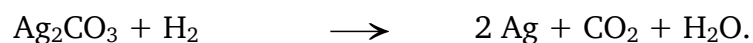


Unter Inertgas findet die erste Stufe bei ca. 200 °C und die zweite bei ca. 340 °C statt [NOR-02, GME-71b, S.283, WYD-68]. Die Temperaturen sind außer von der Art der Zersetzungsatmosphäre und deren Druck (Kohlendioxid!) selbstverständlich von der Heizrate abhängig, mit der die untersuchte Probe erwärmt wird. Als Aktivierungsenergie für den ersten Schritt unter Helium bei 200 torr findet man bei WYDEVEN UND LEBAN 84 kJ mol⁻¹ [WYD-68].

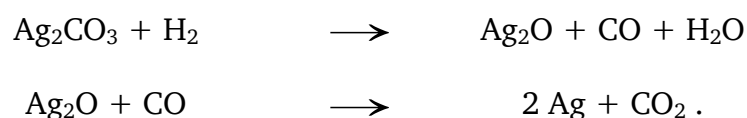
Zwischen den beiden Zersetzungsschritten, bei Temperaturen um 210 °C, wird ein Ausheilen von Gitterstörungen beschrieben, die beim Zerfall des Silbercarbonats entstehen [GME-71a]. Dieser Vorgang ist exotherm und äußert sich z. B. durch einen entsprechenden Peak in DTA-Signalen.

Besonders interessant ist das Verhalten gegenüber den organischen Reduktionsmitteln Ethylen und Propylen, jedoch wurde die Untersuchung der Stabilität gegenüber diesen bislang offenbar vernachlässigt. Der Grund dafür ist möglicherweise, dass Silbercarbonat selbst keinen Sauerstoff zur Verfügung stellt, sondern erst das beim Zerfall entstehende Silber(I)oxid. Daher wird erwartet, dass das Zersetzungsverhalten von Silbercarbonat unter allen Reduktionsmitteln identisch sein sollte, solange kein Silber(I)oxid vorliegt.

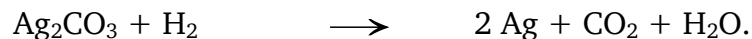
Eine Ausnahme stellt offenbar elementarer Wasserstoff dar, gegenüber dem sich das Silbercarbonat äußerst reaktiv zeigt und in kurzer Zeit zu elementarem Silber reduziert wird (110 °C, ca. 20 bar) [GME-71b]. Die Reduktion erfolgt in mindestens einer Stufe gemäß der folgenden Reaktionsgleichung:



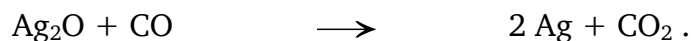
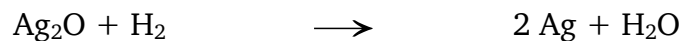
Der Grund für diese Ausnahme könnte eine Reaktivität des Wasserstoffs gegenüber dem Carbonat-Ion selbst sein (ähnlich der Wassergasreaktion). Die Reduktion würde dann über Kohlenmonoxid als Zwischenprodukt laufen, das unmittelbar zu Kohlendioxid oxidiert würde:



Die Bruttoreaktionsgleichung für diesen Fall lautet:



Parallel dazu würde entstehendes Silber(I)oxid sofort von Wasserstoff und Kohlenmonoxid zum Metall reduziert:



3.1.5 Reaktionsnetz

Durch die oben genannten Reaktionswege des Silbercarbonat, des Silber(I,III)oxids und des aus beiden Verbindungen entstehenden Silber(I)oxids wird folgendes Reaktionsnetz aufgespannt:

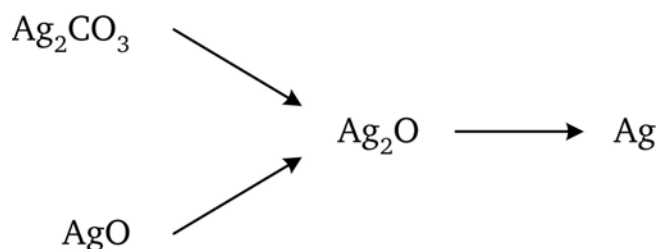


Abb. 3-11: Das Reaktionsnetz der thermischen Zersetzung von Silbercarbonat und der Silberoxide Ag_2O und AgO .

Mögliche Einflüsse auf dieses Reaktionsnetz durch die Einwirkung organischer Sonden wie Ethylen und Propylen und das Verhalten aller beteiligten Stoffe, vor allem der Übergang von einer Substanz zur anderen, sind bislang nicht explizit untersucht worden und daher unbekannt. Deutungen des Reaktionssystems nach Erkenntnissen aus den oben beschriebenen Einzelexperimenten müssen aufgrund der jeweils unterschiedlichen vorliegenden Versuchsbedingungen mit Vorsicht genossen werden.

Ein adäquates Werkzeug zur Untersuchung des Reaktionsnetzes sind instationäre Methoden. Zur Verfügung steht u. a. Systeme der Thermischen Analyse, z. B. die mit Differenzthermoanalyse gekoppelte Thermogravimetrie (TG/DTA) und die mit Massenspektrometrie überwachte Temperatur-Programmierte-Reaktion (TPR) (siehe Kap. 3.2). Zur Beobachtung von Oberflächenvorgängen ist die DRIFT-Spektroskopie hervorragend geeignet, die aufgrund des eingesetzten Detektors allerdings nur bei der

Untersuchung des technischen Katalysators und des Silbercarbonates Verwendung fand (siehe Kap. 3.3).

3.2 Thermische Analyse

Die Thermische Analyse (TA) ist der Oberbegriff für alle Verfahren zur Messung temperaturabhängiger Stoffeigenschaften. Dies beinhaltet sowohl die Eigenschaften selbst, als auch die Geschwindigkeit ihrer Veränderung, d. h. die erste Ableitung der Messgröße nach der Zeit. Diese Messgrößen können z. B. die Masse, die Enthalpie und die Wärmekapazität sein. Somit können z. B. physikalische Phänomene wie Phasenumwandlungen erster und zweiter Ordnung oder Sorptionen untersucht werden, aber auch chemische Phänomene wie Zersetzungen, Oxidationen und Festkörperreaktionen [NAU-86, SKO-96, KEL-98].

Von der INTERNATIONAL CONFEDERATION FOR THE THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY (ICTAC) wird die Thermische Analyse definiert als „eine Gruppe von Techniken, bei denen eine Eigenschaft der Probe gegen die Zeit oder Temperatur überwacht wird, während die Temperatur der in einer spezifizierten Atmosphäre befindlichen Probe einem Programm unterworfen wird. Dieses Programm kann Heizen oder Kühlen mit fester Temperaturrate sein, oder konstantes Halten der Temperatur, oder jede beliebige Abfolge davon“ [KEL-98]. Sehr kurz gefasst ist die Definition, die in der DIN 51005 in der Version von 1999 gegeben wird [DIN-99]. Hier wird die thermische Analyse beschrieben als „die Analyse der Änderung einer Probeneigenschaft, wobei diese Änderung mit einer aufgezwungenen Temperaturänderung verknüpft ist“. Einige Autoren unterscheiden zwischen Thermischer Analyse und Kalorimetrie wegen der unterschiedlichen Zielsetzung. Kalorimetrie will Wärmemengen ermitteln, während Thermische Analyse versucht, aus temperaturabhängigen Änderungen der oben genannten Eigenschaften Rückschlüsse zu ziehen [NAU-86].

Zur Thermischen Analyse zählen die in dieser Arbeit eingesetzte Thermogravimetrie (TG), die Differentialthermogravimetrie (DTG) und die Differenzthermoanalyse (DTA) sowie zahlreiche weitere Methoden. Einen Überblick über die wichtigsten Methoden gibt die Tab. 3-1.

Tab. 3-1: Überblick über die wichtigsten Thermoanalytischen Methoden [KEL-98]. Aufgeführt ist die deutsche Bezeichnung der Methode mit ihrer englischen Übersetzung und der allgemein gebräuchlichen Abkürzung.

Methode	englische Bezeichnung	Abkürzung	vermessene Eigenschaft
Thermogravimetrie oder Thermogravimetrische Analyse	Thermogravimetry or Thermogravimetric Analysis	TG TGA	Masse
Differenzialthermogravimetrie	Differential Thermogravimetry	DTG	Masseänderung
Gasdetektionsmethode	Evolved Gas Analysis	EGA	flüchtige Anteile
Differenzialthermoanalyse	Differential Thermal Analysis	DTA	Temperatur
Dynamische Differenzialkalorimetrie	Differential Scanning Calorimetry	DSC	Wärme oder Wärmefluss
Thermomechanometrie und Dynamische Thermomechanometrie	Thermomechanical Analysis and Dynamic Mechanical Analysis	TMA DMA	mechanische Eigenschaften (Länge, Volumen, Elastizität)
Thermodilatometrie	Thermodilatometry		Dimensionen
Thermosonometrie und Thermoakustometrie	Thermosonimetry and Thermoacoustimetry		akustische Eigenschaften
Thermoelektrometrie	Thermoelectrometry		elektrische Eigenschaften (Leitfähigkeit, Kapazität)
Thermomagnetometrie	Thermomagnetometry		magnetische Eigenschaften
Thermooptometrie	Thermooptometry		optische Eigenschaften
Thermoradiometrie	Emanation Thermal Analysis	ETA	Abspaltung von Radon

Die mit der Thermischen Analyse gemessenen Effekte können physikalischen oder chemischen Ursprungs sein. Oftmals hat die Thermische Analyse jedoch mit dem Problem der Korrelation des gemessenen Effekts und des tatsächlichen Geschehens in der Probe zu kämpfen. Die Lösung liegt in sog. Simultanen Methoden, also der Kombination der Methoden untereinander bzw. mit zusätzlichen Verfahren, auf die weiter unten eingegangen wird.

3.2.1 Thermogravimetrie und Differenzialthermogravimetrie

Die Thermogravimetrie (TG) verfolgt die Masseänderung einer Probe, die unter einer definierten Gasatmosphäre (evtl. auch Vakuum) einem Temperaturprogramm unterzogen wird. Die Erfassung dieser Masseänderung erfolgt mit einer hochempfindlichen Waage, die mit einem Ofen gekoppelt ist. Es ist möglich, die Änderung der Probenmasse sowohl gegen die Zeit des Temperaturprogramms als auch gegen die aufgezeichnete Temperatur aufzutragen. Da man in der Praxis an der Temperatur der beobachteten Prozesse interessiert ist, wird in einem Thermogramm gewöhnlich die Masseänderung an der Ordinate gegen die Temperatur (der Probe) an der Abszisse (Δm gegen T) aufgetragen. Beobachtet werden können alle Prozesse, die mit Masseab- oder -zunahme verlaufen: Zersetzung, Oxidation, Verdampfung, Sublimation und Ad- oder Desorption.

Manchmal ist es zweckmäßig, statt der absoluten Masseänderung die erste Ableitung des Thermogramms nach der Zeit aufzutragen. Diese als Differenzialthermogravimetrie (DTG) bekannte Methode zeigt demzufolge die Geschwindigkeit der beobachteten Prozesse und erlaubt es, Prozesse aufzulösen, die im Thermogramm alleine nicht sichtbar sind.

Diese Methode zählt zu den dynamischen Methoden. Das verdünnte Reduktionsgas strömt kontinuierlich über die Probe, gasförmige Produkte werden mit dem Gasstrom abgeführt. Gleichgewichtsbedingungen werden also nicht realisiert. Das Verfahren wird auch zu den integralen Methoden gezählt, da der Umsatz als Funktion der Temperatur und der Zeit zugleich verfolgt wird.

3.2.2 Differenzthermoanalyse

Die Differenzthermoanalyse (DTA) ist heute nicht nur eine der am weitest verbreiteten, sondern auch die älteste Methode der Thermischen Analyse. Sie wurde bereits 1887 von LE CHATELIER eingeführt. Bei der DTA wird die zu untersuchende Probe gemeinsam mit einer thermisch inerten Referenz einem Temperaturprogramm unterworfen. Die auftretende Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz wird mittels zwei gegeneinander geschalteter Thermoelemente gemessen und gegen die Proben temperatur aufgetragen. Tritt an der Probe ein Prozess mit Wärmeaufnahme oder –abgabe ein, so hinkt die Proben temperatur der Referenztemperatur hinterher bzw. eilt ihr voraus. DTA zeigt die Wärmetönung eines Prozesses und unterscheidet zwischen endothermen und exothermen Prozessen, da die entsprechenden Peaks einmal negativ und einmal positiv abgebildet werden. (Im angelsächsischen Sprachraum werden exotherme Prozesse durch Peak nach oben gezeigt, nach der DIN 51005, die sich am international gebräuchlichen Vorzeichen der Enthalpie orientiert, zeigen exotherme Peaks nach unten.) In dieser Arbeit werden exotherme Prozesse durch einen Peak nach oben angezeigt. DTA zeigt sowohl Vorgänge erster Ordnung (mit Wärmeumsatz ΔH) wie Schmelzen oder Phasenübergänge, als auch Vorgänge zweiter Ordnung (ohne Wärmeumsatz ΔH) wie beispielsweise die Änderung der Wärmekapazität beim Glasübergang von Polymeren [SCH-72]. In Abb. 3-12 ist ein prinzipielles DTA-Signal gemeinsam mit der zugehörigen Temperaturkurve dargestellt.

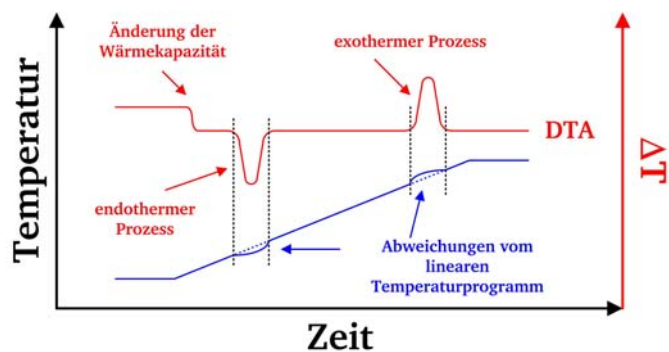



Abb. 3-12: Schematische Darstellung eines linearer Temperaturprogramms (blau) und des zugehörigen DTA-Signals (rot) einer endo- und exothermen Reaktion. Die Änderung der Wärmekapazität führt zu einer Stufe im DTA-Signal, die Reaktionen führen zu Peaks.

Tab. 3-2: Mittels DTA detektierbare physikalische und chemische Eigenschaften [KEL-98]. Viele dieser Eigenschaften sind mit TG alleine nicht nachweisbar.

Eigenschaft	mit DTA detektierbar		mit TG detektierbar
<i>physikalisch</i>	<i>endotherm</i>	<i>exotherm</i>	
Phasenübergänge	ja	ja	nein
Schmelzen	ja		nein
Sieden	ja		
Sublimation	ja		
Adsorption		ja	
Desorption	ja		
Absorption		ja	
Magnetische Übergänge ^(*)			nein
Glasübergänge ^(*)			nein
Änderungen der Wärmekapazität ^(*)			nein
<i>chemisch</i>	<i>endotherm</i>	<i>exotherm</i>	
Chemisorption		ja	
Zersetzung	ja	ja	
Oxidation	ja	ja	
Reduktion	ja	ja	
Verbrennung		ja	
Polymerisation		ja	nein
Polykondensation		ja	
Festphasenreaktion	ja	ja	nein
Katalytische Reaktionen		ja	nein

(*) Übergänge 2. Ordnung, Änderung der Wärmekapazität messbar



Der große Vorteil gegenüber den gravimetrischen Methoden liegt darin, dass die DTA auch Prozesse zeigt, die ohne Veränderung der Probenmasse ablaufen. Dazu siehe auch Tab. 3-2, in der mit DTA nachweisbare Eigenschaften aufgeführt sind. Nachteilig ist, dass bei der DTA eine quantitative Bestimmung der Wärmeflüsse wie bei der Kalorimetrie nicht ohne weiteres vorgenommen werden kann.

Beim Vergleich von DTA-Kurven muss berücksichtigt werden, dass verschiedene äußere Parameter die beobachteten Prozesse beeinflussen können. Neben den apparativen Bedingungen wie Ofengeometrie, Größe, Form und Material der Probenhalter sowie Art und Anbringung der Thermoelemente haben die Versuchsbedingungen den größten Einfluss. Druck und Volumenstrom des Reaktionsgases müssen beachtet werden. Weiterhin nehmen die Masse und Geometrie der Probe (Teilchenform und -größe) sowie Art und Wärmekapazität der verwendeten Referenz Einfluss auf das Erscheinungsbild des aufgezeichneten Signals. Kleinere Probenmengen führen zu schärferen Peaks, die Peakfläche wird im Gegenzug aber kleiner, da sie proportional zur umgesetzten Wärmemenge ist. Nicht zuletzt verändern die verwendeten Heizraten die aufgezeichneten DTA-Kurven. So werden die Peaks mit wachsender Heizrate höher und schmaler. Außerdem verschieben sich die Peaks hin zu höheren Temperaturen. Die letztgenannte Tatsache kann genutzt werden, um aus den Kurven kinetische Daten zu ermitteln. Siehe dazu Kapitel 3.2.4.

3.2.3 Simultanverfahren

Bei Simultanverfahren werden zwei oder mehr Techniken gleichzeitig auf eine einzige Probe angewendet. Ihr Vorteil liegt darin, dass sie gegenüber einzeln eingesetzten Verfahren einen deutlich erhöhten Aussagewert besitzen. Vorteilhaft ist neben der Zeitersparnis gegenüber getrennten Messungen auch, dass die Probe identische Versuchsbedingungen erfährt, wie beispielsweise Gasdurchfluss und Heizgeschwindigkeit. Zwei in der vorliegenden Arbeit verwendete simultane Methoden sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden.

3.2.3.1 Thermogravimetrie/Differenzthermoanalyse

Eine häufig genutzte Kombination stellt die TG/DTA dar, die mit der Differenzthermoanalyse (DTA) gekoppelte Thermogravimetrie (TG). Thermische Effekte können mit diesem Simultanverfahren exakter charakterisiert werden als mit einer der beiden Analysemethoden alleine. Zum Beispiel kann bei den in Thermogrammen gezeigten Masseänderungen zwischen

endothermen und exothermen Prozessen unterschieden werden. Umgekehrt können in der DTA-Kurve aufgezeichnete Zersetzungen und Reaktionen aufgrund der mit ihnen verbundenen Masseänderungen von Phasenumwandlungen unterschieden werden. Die TG/DTA kann unter anderem zur Charakterisierung von Katalysatoren und von an ihnen ablaufenden Prozessen eingesetzt werden. Durch ergänzende Methoden kann der gewonnene Informationsgehalt noch weiter gesteigert werden. Ein kurzer Einblick wird im folgenden Kapitel gegeben.

3.2.3.2 Gasdetektionsmethode

Ein weiteres Simultanverfahren ist die Gasdetektionsmethode (Englisch: Evolved Gas Analysis, EGA). Mit der EGA werden die bei einer Thermischen Analyse entstehenden Gase untersucht, wodurch zusätzliche Informationen über die in der Probe ablaufenden Reaktionen erhalten werden. Üblicherweise werden zur Bestimmung der Gase Gaschromatographie (GC), FTIR-Spektroskopie oder Massenspektrometrie (MS) eingesetzt. Die letztgenannte ist die häufigste Methode, da sie eine schnelle und simultane Bestimmung der Gasbestandteile erlaubt. Nachteilig ist jedoch, dass die Verbindung des Massenspektrometers mit dem Gerät der thermischen Analyse verhältnismäßig aufwändig ist, da die thermische Analyse (vornehmlich TG) bei Umgebungs- oder erhöhtem Druck, die MS hingegen bei Drücken im Bereich von 10^{-8} bar arbeitet. Die einfachste Lösung dieses Problems besteht aus einer beheizbaren Kapillare, wie sie in Kapitel 4.1 vorgestellt wird.

3.2.4 Kinetische Parameter

3.2.4.1 Aktivierungsenergie

Die kinetische Größe Aktivierungsenergie E_a ist definiert als die Energie, die aufgewendet werden muss, damit eine chemische Reaktion abläuft. Die Aktivierungsenergie ist also die Höhe der Energiebarriere, welche die energetischen Minima von Edukten einerseits und Produkten andererseits trennt. Sie ist unabhängig von der Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$.

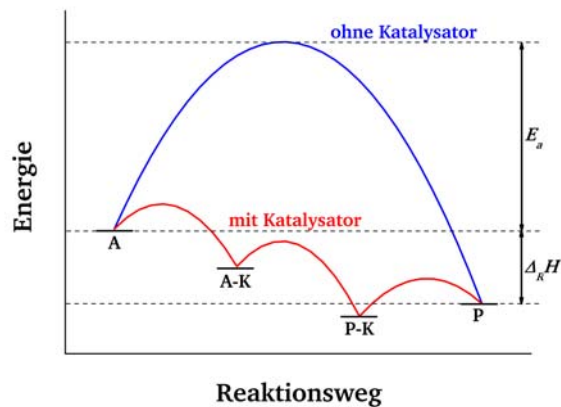


Abb. 3-13: Der Reaktionsweg von A nach P mit und ohne Katalysator.

Bewegt man sich entlang der Reaktionskoordinate, so passiert man auf dem Weg vom Edukt A zum Produkt P die Übergangszustände A-K und P-K, die mit dem Katalysator eingegangen werden. Die Aktivierungsenergie hierbei ist gegenüber der unkatalysierten Reaktion deutlich verringert.

3.2.4.2 Aktivierungsenergie nach ARRHENIUS

Die ARRHENIUS-Gleichung lautet in der logarithmierten Form:

$$\ln k(T) = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}. \quad (\text{Gl. 3-1})$$

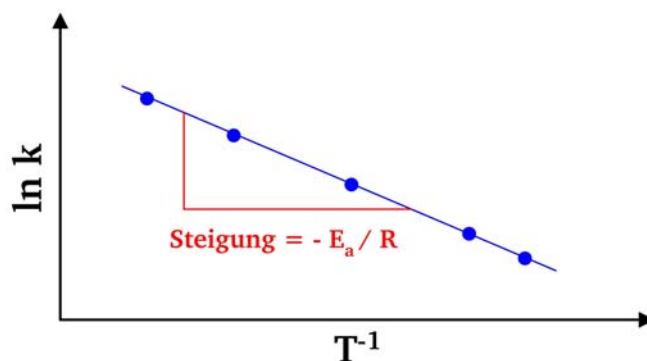


Abb. 3-14: Das ARRHENIUS-Diagramm. Die Kreise deuten Messdaten an, die Gerade hat die Steigung $-E_a/R$.

Die Variablen heißen temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante $k(T)$, präexponentieller Faktor (oder Frequenzfaktor) A , universelle Gaskonstante R und Temperatur T . Aus dem ARRHENIUS-Diagramm erhält man die Aktivierungsenergie der Reaktion (siehe dazu Abb. 3-14).

3.2.4.3 Kinetische Parameter nach KISSINGER

Alternativ zur Vorgehensweise nach ARRHENIUS ist die Aktivierungsenergie auch aus Messungen mit Variation der Heizrate (nicht-isotherme Messung) zugänglich. Ein möglicher Weg zur Bestimmung der Aktivierungsenergie und des präexponentiellen Faktors für Zersetzungen aus DTA-Messungen geht auf KISSINGER zurück [KIS-56, KIS-57]. Dabei folgt er einem Ansatz von MURRAY UND WHITE, welche die thermische Dehydratisierungen von Tonmineralien untersuchten. Zur Beschreibung der DTA-Kurven für die nach einem Gesetz erster Ordnung ablaufende Reaktion entwickelten sie das folgende Modell [MUR-55]:

Die Gleichung zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit r bzw. der volumenbezogenen Reaktionsgeschwindigkeit r_V lautet:

$$r = \frac{\partial n_A}{\partial t} + u \cdot \frac{\partial n_A}{\partial x} \text{ bzw.} \quad (\text{Gl. 3-2})$$

$$r_V = \frac{\partial c_A}{\partial t} + u \cdot \frac{\partial c_A}{\partial x}. \quad (\text{Gl. 3-3})$$

Bei einer diskontinuierlichen Betrachtungsweise mit idealer Durchmischung ist $\frac{\partial c_A}{\partial x} = 0$ und es ergibt sich:

$$r_V = \frac{dc_A}{dt}. \quad (\text{Gl. 3-4})$$

Nimmt man eine Reaktion erster Ordnung an ($r_V = -k(T) \cdot c$) und schreibt man statt der Teilchenzahl den Stoffmengenanteil x , so erhält man nach Ersetzen von $k(T)$ gemäß der ARRHENIUS-Gleichung folgenden Ausdruck:

$$-\frac{dx}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot x. \quad (\text{Gl. 3-5})$$

Nun wird angenommen, dass die maximale Reaktionsgeschwindigkeit am Maximum einer DTA-Kurve bei der Temperatur T_{\max} auftritt. Mathematisch bedeutet dies, dass die erste Ableitung von (dx / dt) nach der Temperatur gleich Null ist:

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{dx}{dt} \right) = \frac{d}{dT} \left[-A \cdot \exp \left(-\frac{E_a}{R T_{\max}} \right) \cdot x \right] = 0 . \quad (\text{Gl. 3-6})$$

Nach Anwendung der Produkt- und der Kettenregel erhält man:

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{dx}{dt} \right) = -A \cdot \exp \left(-\frac{E_a}{R T_{\max}} \right) \cdot \frac{dx}{dT} - A \cdot \exp \left(-\frac{E_a}{R T_{\max}} \right) \cdot \frac{E_a}{R T_{\max}^2} \cdot x = 0 . \quad (\text{Gl. 3-7})$$

Ersetzt man das Differenzial (dx / dT) auf die folgende Weise :

$$\frac{dx}{dT} = \frac{dx}{dt} \cdot \frac{dt}{dT} = \frac{dx}{dt} \cdot \frac{1}{\beta} \quad (\text{Gl. 3-8})$$

und führt die Heizrate $\beta = (dT / dt)$ ein, so ergibt sich:

$$-A \cdot \exp \left(-\frac{E_a}{R T_{\max}} \right) \cdot \frac{dx}{dt} \cdot \frac{1}{\beta} - A \cdot \exp \left(-\frac{E_a}{R T_{\max}} \right) \cdot \frac{E_a}{R T_{\max}^2} \cdot x = 0 . \quad (\text{Gl. 3-9})$$

Das Differenzial (dx / dt) kann nun nach Gl. 3-5 ersetzt werden, wodurch man den folgenden Ausdruck bekommt:

$$A \exp \left(-\frac{E_a}{R T_{\max}} \right) \cdot A \exp \left(-\frac{E_a}{R T_{\max}} \right) \cdot \frac{x}{\beta} - A \exp \left(-\frac{E_a}{R T_{\max}} \right) \cdot \frac{E_a}{R T_{\max}^2} \cdot x = 0 . \quad (\text{Gl. 3-10})$$

Ausklammern ergibt:

$$A \cdot \exp \left(-\frac{E_a}{R T_{\max}} \right) \cdot x \cdot \left[A \cdot \exp \left(-\frac{E_a}{R T_{\max}} \right) \cdot \frac{1}{\beta} - \frac{E_a}{R T_{\max}^2} \right] = 0 . \quad (\text{Gl. 3-11})$$

Die ausgeklammerten Terme haben am Maximum der DTA-Kurve von Null verschiedene Werte, so dass als Bedingung für den Peak folgende Gleichung gilt:

$$\frac{E_a}{R T_{\max}^2} = \frac{A}{\beta} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R T_{\max}}\right) . \quad (\text{Gl. 3-12})$$

MURRAY UND WHITE nahmen die Heizrate als Zahlenwert in ihre Berechnungen auf, so dass er in der abgeleiteten Gleichung nicht mehr auftauchte. KISSINGER ging den umgekehrten Weg und zeigte, dass nach der zuletzt genannten Gleichung folgender Ausdruck zur Bestimmung der Aktivierungsenergie verwendet werden kann:

$$\frac{d\left(\ln \frac{\beta}{T_{\max}^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T_{\max}}\right)} = -\frac{E_a}{R} . \quad (\text{Gl. 3-13})$$

Das Modell galt vorerst nur für Reaktionen erster Ordnung. Daher wurde es von KISSINGER auf Reaktionen n-ter Ordnung erweitert, der dazu Gl. 3-5 um die Reaktionsordnung n erweiterte [Kis-57]:

$$-\frac{dx}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot x^n . \quad (\text{Gl. 3-14})$$

Durch Differenziation dieser Gleichung nach der Zeit, die bei der DTA mit der Temperatur linear verknüpft ist, erhält man einen Ausdruck ähnlich Gl. 3-12, jedoch mit dem zusätzlichen Term $n \cdot x^{n-1}$:

$$\frac{E_a}{R T_{\max}^2} = \frac{A}{\beta} \cdot n \cdot x^{n-1} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R T_{\max}}\right) . \quad (\text{Gl. 3-15})$$

Die damit verbundene Möglichkeit, bei DTA-Messungen die Aktivierungsenergie aus der Auftragung von $\ln(\beta / T_{\max}^2)$ gegen T_{\max}^{-1} zu ermitteln, wird in der Literatur als Temperatur-Programmierter ARRHENIUS-Plot bezeichnet [WIM-86].

KISSINGER beschreibt in seiner Veröffentlichung weiter eine Möglichkeit zur Bestimmung der Reaktionsordnung aus der Form der DTA-Peaks, auf die hier nicht weiter eingegangen wird.

Diese Art der Bestimmung von E_a ist von verschiedenen Autoren diskutiert und weiterentwickelt worden. So vergleichen REED ET AL. [REE-65] die Theorie von KISSINGER mit der von BORCHARDT UND DANIELS [BOR-57]. Die letztgenannten Autoren schafften spezielle

Bedingungen, indem sie ein System verwendeten, bei dem Probe und Referenz in flüssiger Form vorlagen. Damit umgingen sie Probleme der Wärmeleitfähigkeiten der Substanzen und des Ofenraumes. REED ET AL. kommen zu dem Schluss, dass KISSINGERS Annahme der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit am Maximum einer DTA-Kurve nicht unter allen Umständen korrekt ist. Die gute Übereinstimmung von KISSINGERS experimentellen Ergebnissen mit seiner Theorie wird mit Wärmetransporteffekten in der Probe erklärt. Die Diskrepanzen zwischen der Theorie von KISSINGER und der von BORCHARDT UND DANIELS bzw. REED ET AL. werden in einer theoretischen Arbeit von AKITA UND KASE [AKI-68] relativiert. Diese Autoren stimmen KISSINGERS Arbeit unter bestimmten Bedingungen zu und zeigen auf, dass die Unterschiede vernachlässigbar werden, solange bei den DTA-Messungen kleine Probenhalter und geringe Heizraten verwendet werden und die Umsatzgeschwindigkeiten der Proben moderat bleiben. Dies ist häufig in der Praxis und in der vorliegenden Arbeit der Fall.

3.2.4.4 Kinetische Parameter nach WIMMERS

Berechnung der Aktivierungsenergie

Eine Ableitung des Modells von KISSINGER für die Temperatur-Programmierte-Reduktion (TPR) unabhängig vom Reduktionsmodell nahmen WIMMERS ET AL. [WIM-86] vor. Zuvor hatten MONTI UND BAIKER [MON-83] bereits KISSINGERS Modell benutzt, um TPR-Profile für eine Reduktion mit einer Kinetik erster Ordnung zu beschreiben. Einen Teilschritt der Reduktion des festen Metalloxides (M_xO_y) mit einem gasförmigen Reduktionsmittel (R) beschreibt die nachstehende Gleichung:



Die Gleichung gilt mit der Einschränkung, dass das Reduktionsmittel und der oxidische Sauerstoff (O) im stöchiometrischen Verhältnis miteinander reagieren. Das Produkt RO ist gasförmig, Nebenreaktionen bleiben unberücksichtigt. Nun wird anstelle der volumenbezogenen Reaktionsgeschwindigkeit, welche die Geschwindigkeit der Konzentrationsänderung angibt (vgl. Gl. 3-2), die Geschwindigkeit der Änderung des (zeitabhängigen) Reduktionsgrades $\alpha(t)$ eingeführt. Die Definition lautet:

$$\alpha = \frac{n_0(M_xO_y) - n(M_xO_y)}{n_0(M_xO_y)}. \quad (\text{Gl. 3-17})$$

Dabei bezeichnet $n_0(M_xO_y)$ die Stoffmenge des Oxides in seiner maximal oxidierten Form,

$n(M_xO_y)$ bezeichnet die Stoffmenge des partiell reduzierten Oxides zum Zeitpunkt t . Für die Änderung des Reduktionsgrades nach der Zeit gilt:

$$\frac{d\alpha(t)}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha(t)) \cdot f(R) \cdot f(RO). \quad (\text{Gl. 3-18})$$

Die Funktionen $f(R)$ und $f(RO)$ beschreiben die Zusammensetzung der Gasphase. Das Reduktionsmittel R liegt während der gesamten Messung im Überschuss vor und wird kontinuierlich nachgeliefert, während das gasförmige Produkt RO kontinuierlich abgeführt wird. Mit der Näherung, dass $f(R)$ und $f(RO)$ konstant sind und mit $k(T)$ multipliziert werden können, folgt:

$$\frac{d\alpha(t)}{dt} = k'(T) \cdot f(\alpha(t)). \quad (\text{Gl. 3-19})$$

$k'(T)$ kann durch die ARRHENIUS-Gleichung ersetzt werden. Dadurch erhält man einen Ausdruck, welcher der Gl. 3-5 stark ähnelt:

$$\frac{d\alpha(t)}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot f(\alpha(t)). \quad (\text{Gl. 3-20})$$

Durch Einsetzen der Heizrate $\beta = (dT / dt)$ und Umformung wird die Transformation von der Zeitebene in die Temperaturebene erreicht. Dadurch kann der Reduktionsgrad als $\alpha(T) = \alpha$ geschrieben werden:

$$\frac{d\alpha(T)}{dT} = \frac{A}{\beta} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot f(\alpha(T)). \quad (\text{Gl. 3-21})$$

Wie bei KISSINGER wird angenommen, dass die größte Geschwindigkeit der Masseänderung am Maximum des TPR-Signals bei der Temperatur T_{\max} auftritt. Demnach ist an dieser Stelle die erste Ableitung von $(d\alpha / dT)$ nach der Temperatur gleich Null:

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) = \frac{d}{dT} \left[\frac{A}{\beta} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT_{\max}}\right) \cdot f(\alpha) \right] = 0, \quad (\text{Gl. 3-22})$$

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT_{\max}}\right) \frac{df(\alpha)}{dT} + \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT_{\max}}\right) \cdot \frac{E_a}{RT_{\max}^2} \cdot f(\alpha) = 0. \quad (\text{Gl.3-23})$$

Die Terme $\frac{A}{\beta}$ und $\exp\left(-\frac{E_a}{RT_{\max}}\right)$ fallen weg. Daraus folgt:

$$\frac{df(\alpha)}{dT} + \frac{E_a}{RT_{\max}^2} \cdot f(\alpha) = 0 . \quad (\text{Gl. 3-24})$$

Nun wird Gl. 3-21 nach $f(\alpha)$ aufgelöst und in Gl. 3-24 eingesetzt. Eine einfache Umformung liefert die folgende Gleichung:

$$\frac{df(\alpha)}{dT} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT_{\max}}\right) = -\frac{E_a}{RT_{\max}^2} \cdot \frac{\beta}{A} \cdot \frac{d\alpha}{dT} . \quad (\text{Gl. 3-25})$$

Mit $\frac{df(\alpha)}{dT} = \frac{df(\alpha)}{d\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{dT}$ folgt:

$$\frac{df(\alpha)}{d\alpha} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT_{\max}}\right) = -\frac{E_a}{RT_{\max}^2} \cdot \frac{\beta}{A} . \quad (\text{Gl. 3-26})$$

Nach Vorzeichenwechsel erhält man in der logarithmierten Form die Gleichung:

$$\ln\left(-\frac{df(\alpha)}{d\alpha}\right) - \frac{E_a}{RT_{\max}} = \ln\left(\frac{E_a \cdot \beta}{A \cdot RT_{\max}^2}\right) . \quad (\text{Gl. 3-27})$$

Es wird angenommen, dass $f(\alpha)$ und α unabhängig von der Heizrate sind. Der Term $\ln(-df(\alpha)/d\alpha)$ stellt ein Charakteristikum für den Reduktionsmechanismus bzw. das Reduktionsmodell dar. Für das bei KISSINGER verwendete Zerfallsmodell $f(\alpha) = (1 - \alpha)$ nimmt er beispielsweise den Wert Null an:

$$\ln\left(-\frac{df(\alpha)}{d\alpha}\right) = \ln\left(-\frac{d(1 - \alpha)}{d\alpha}\right) = 0 . \quad (\text{Gl. 3-28})$$

Aus Gl. 3-27 ergibt sich durch Umstellung nach $\ln\frac{\beta}{T_{\max}^2}$ schließlich:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right) = \ln\left(-\frac{df(\alpha)}{d\alpha}\right) - \frac{E_a}{RT_{\max}} - \ln\left(\frac{E_a}{A \cdot R}\right) . \quad (\text{Gl. 3-29})$$

Die Terme $\ln(E_a/(A \cdot R))$ und $\ln(-df(\alpha)/d\alpha)$ in Gl. 3-29 addieren sich zur Konstanten C:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right) = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T_{\max}} + C \quad . \quad (\text{Gl. 3-30})$$

Wie zuvor von KISSINGER beschrieben lässt sich die Aktivierungsenergie E_a durch Auftragen von $\ln(\beta/T_{\max}^2)$ gegen T_{\max}^{-1} bestimmen (vgl. Gl. 3-13). Abb. 3-15 zeigt schematisch ein Temperatur-Programmiertes ARRHENIUS-Diagramm.

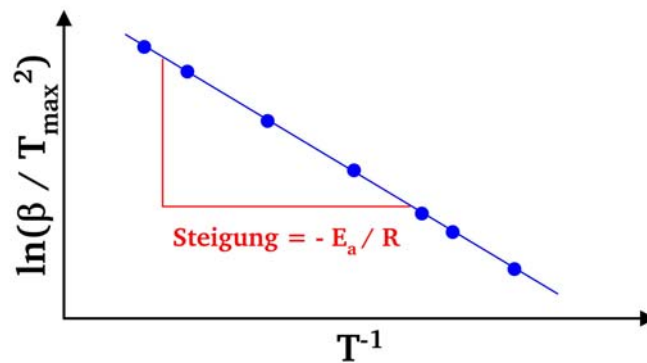


Abb. 3-15: Das Temperatur-Programmierte ARRHENIUS-Diagramm. Aufgetragen wird $\ln(\beta/T_{\max}^2)$ gegen die reziproke Temperatur T_{\max}^{-1} – die Messdaten sind als Kreise angedeutet. Dadurch erhält man eine Gerade mit der Steigung $-E_a/R$.

Bestimmung des Reduktionsmechanismus

WIMMERS ET AL. geben eine einfache Möglichkeit an, aus experimentellen TPR-Profilen ein Modell der Reduktionskinetik zu bestimmen [WIM-86, MOU-93]. Dazu wird mit Hilfe der experimentell bestimmten Aktivierungsenergie und unter Anwendung verschiedener Modellgleichungen ein Satz von TPR-Profilen erstellt. Das Profil, welches mit der experimentellen Kurve am besten übereinstimmt, zeigt den Mechanismus bzw. das Reduktionsmodell an, das letztlich durch Morphologie und Habitus des Korns bestimmt wird. Einige Modellgleichungen sind in Tab. 3-3 angegeben, der schematische Verlauf einiger Reduktionen ist in Abb. 3-16 dargestellt.

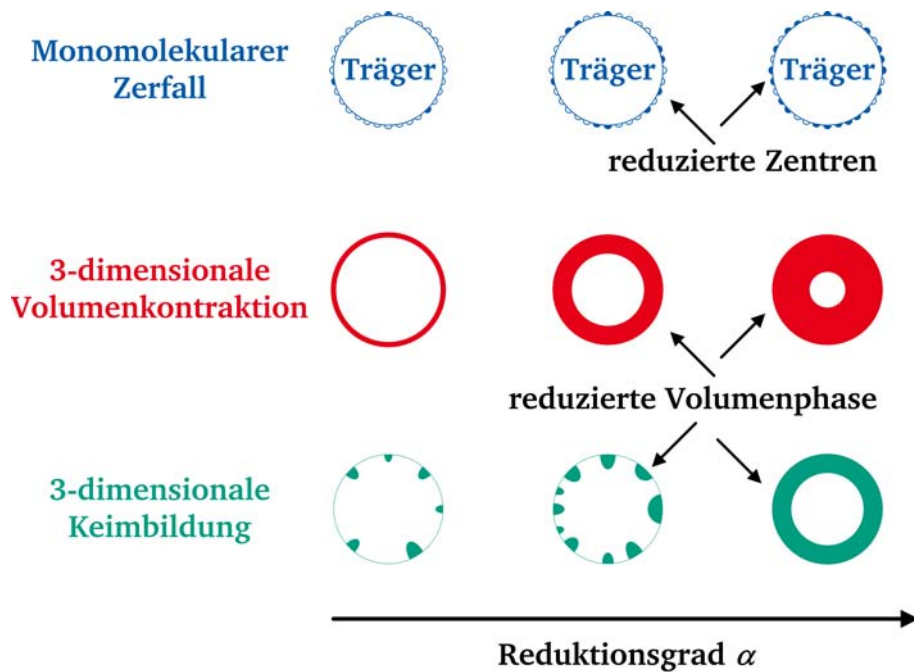


Abb. 3-16: Schematischer Verlauf verschiedener Reduktionsmodelle [WIM-86, Mou-93].

Tab. 3-3: Funktionen von kinetischen Reduktionsmodellen mit $g(\alpha) = \int_0^\alpha f(\alpha')^{-1} d\alpha'$.

Reduktionsmodell	Differential $f(\alpha)$	Integral $g(\alpha)$
monomolekularer Zerfall	$1 - \alpha$	$-\ln(1 - \alpha)$
dreidimensionale phasengrenz- flächenkontrollierte Reaktion (Volumenkontraktion)	$(1 - \alpha)^{2/3}$	$3 \cdot (1 - (1 - \alpha)^{1/3})$
zweidimensionale Keimbildung	$2 \cdot (1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$
dreidimensionale Keimbildung	$3 \cdot (1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{2/3}$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}$

3.3 Spektroskopie

3.3.1 Infrarot-Spektroskopie

Unter Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie) versteht man die Methode, bei denen die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung des infraroten Wellenbereichs mit Materie untersucht wird. Infrarote Strahlung erzeugt Schwingungsübergänge bzw. wird von ihnen hervorgerufen. Voraussetzung für die Aktivität im infraroten Bereich ist das Vorhandensein eines permanenten molekularen Dipolmomentes im untersuchten Molekül. Man unterscheidet je nach Schwingungstyp verschiedene Bereiche der IR-Strahlung, wobei IR-Spektroskopie aufgrund der erzielten Informationen für gewöhnlich nur im nahen und mittleren Infrarot arbeitet [CHR-01, GÜN-96]. Siehe dazu Tab. 3-4.

Tab. 3-4: Einordnung des infraroten Spektralbereiches. Der Bereich ist in den spektroskopisch üblichen Größen Wellenlänge und Wellenzahl angegeben. Man sieht weiterhin, wo sich der IR-Bereich zwischen sichtbarem Licht und Mikrowellen einordnet und welche Schwingungen die verschiedenen IR-Bereiche hervorrufen.

Spektralbereich	Wellenlänge / μm	Wellenzahl / cm ⁻¹	Frequenz / Hz	Energie / kJ mol ⁻¹	Detektion von
Mikrowellen	3·10 ⁵ – 1000	0,03 – 10	1·10 ⁹ – 3·10 ¹¹	4·10 ⁻⁴ – 0,12	
Infrarot	1000 – 0,8	10 – 12500	3·10¹¹ – 4·10¹⁴	0,12 – 155	
Fernes IR	1000 – 50	10 – 200	3·10 ¹¹ – 6·10 ¹²	48 – 155	Gitterschwingungen
Mittleres IR	50 – 2,5	200 – 4000	6·10 ¹² – 1·10 ¹⁴	2,4 – 48	Molekülschwingungen
Nahes IR	2,5 – 0,8	4000 – 12500	1·10 ¹⁴ – 4·10 ¹⁴	0,12 – 2,4	Obertöne
Sichtbares Licht	0,8 – 0,35	12500 – 28600	4·10 ¹⁴ – 9·10 ¹⁴	155 – 343	

Gewöhnlich wird bei der IR-Spektroskopie in Transmissions-Technik gearbeitet, d. h. die Strahlung tritt durch die Probe hindurch und erfährt dabei einen Intensitätsverlust, der exponentiell von der Dicke und Konzentration der Probe abhängt. Diesen Zusammenhang beschreibt das LAMBERT-BEER'sche Gesetz:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot x} \quad (\text{Gl. 3-31})$$

In der logarithmierten Form lautet das LAMBERT-BEER'sche Gesetz:

$$\lg\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\varepsilon \cdot c \cdot x. \quad (\text{Gl. 3-32})$$

Wenn feste Proben wie heterogene Katalysatoren untersucht werden sollen, gibt es verschiedene Techniken der Probenvorbereitung. Neben Herstellung einer Folie oder einer Suspension in Öl wird hauptsächlich mit freitragenden Presslingen gearbeitet, die aus der Probe selbst oder aus einer Verreibung mit Kaliumbromid, das praktisch IR-transparent ist, unter Anwendung hoher Drücke angefertigt werden. Häufig stößt die Transmissions-Spektroskopie damit jedoch an ihre Grenzen: sie wird für Untersuchungen ungeeignet, wenn eine Probe aufgrund zu starker Absorptionen undurchlässig für IR-Strahlung ist oder wenn eine Probenvorbereitung vermieden werden muss, bei der Veränderungen der Probe nicht auszuschließen sind (Auflösen, Pressen). Einige Techniken der IR-Spektroskopie sind jedoch in der Lage, feste Proben direkt zu untersuchen. Zu nennen sind die Emissions-, die Photoakustik- und vor allem die Reflexions-Spektroskopie. Zu den Techniken, die mit reflektierter IR-Strahlung arbeiten, zählen die Abgeschwächte Totalreflexions-Spektroskopie (Englisch: Attenuated Total Reflection, ATR), die Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (RAS) und die Diffuse-Reflexions-Spektroskopie (DRS). Während die ATR hauptsächlich bei dünnen Schichten im Allgemeinen und die RAS vor allem bei dünnen Schichten auf Metallen eingesetzt werden, entfaltet die DRS ihre Vorteile bei der Untersuchung pulverförmiger Proben, da sie ohne Verdünnung und ohne mechanische Probenvorbereitung auskommt. Einzelheiten zu den genannten spektroskopischen Techniken siehe CHRISTY ET AL. sowie GÜNZLER UND HEISE [CHR-01, GÜN-96].

3.3.2 Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie

Diffuse Reflexion (DR) beschreibt einen Effekt, der auftritt, wenn Strahlung verschiedene Vorgänge (Reflexion, Beugung-, Brechung-, Transmission und Absorption) an und zwischen übereinander liegenden Schichten einer streuenden Probe erfährt und ein Teil der Strahlung aus den Schichten wieder austritt. Diffus wird diese Strahlung genannt, weil sie nicht gerichtet, sondern über alle Raumwinkel des Halbraumes oberhalb der Probe verteilt ist. Für Diffuse-Reflexions-Spektroskopie (DRS) im Infrarot bietet das den Vorteil, dass die Strahlung nicht durch die komplette Probe hindurch treten muss. Obwohl sie nur wenig in die Probe eindringt, sind in der austretenden Strahlung alle Informationen wie in einem Transmissions-

Spektrum enthalten. Anfänglich wurde DRS für Proben mit starken Absorptionen (Farbpigmente) eingesetzt, bei denen Transmissions-Messungen nicht durchführbar waren. Doch auch für Adsorbat-Untersuchungen erweist sich die DRS als exzellentes Werkzeug [KOR-64, KOR-69, KOR-90]. Die Tatsache, dass relativ wenig Intensität zum Detektor gelangt, macht geeignete optische Systeme (Spiegel, empfindliche Detektoren) und eine große Spektrenakkumulation erforderlich, um das erforderliche Signal/Rausch-Verhältnis zu erreichen. Der Einsatz von modernen Fourier-Transformations-Spektrometern für die Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie (Englisch: Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy, DRIFTS) macht diesen Nachteil durch schnelle Spektrenaufnahme mit Hilfe der Fourier-Transformations-Technik weitestgehend wett.

Ein großer Vorteil von DRIFTS ist neben der einfachen Probenvorbereitung, dass bei erhöhter Temperatur und moderaten Drücken gearbeitet werden kann. Dafür sind allerdings spezielle DRIFTS-Reaktormesszellen notwendig. Darin können – anders als bei der Transmissions-Spektroskopie – Katalysatoren in losen Schüttungen untersucht werden [FUL-78, GRI-82]. Das bietet zum einen den Vorteil, dass eventuelle Phasenumwandlungen durch die mechanische Beanspruchung (wie beim Herstellen von Presslingen) vermieden werden, zum anderen ist kein Verdünnungsmittel wie Kaliumbromid notwendig. Außerdem können solche Reaktormesszellen beheizt werden. Vor allem jedoch kann die Schüttung von Reaktionsgasen durchströmt werden, so dass in-situ, also unter Reaktionsbedingungen gearbeitet werden kann. DRIFTS eignet sich folglich sehr gut für Untersuchungen von heterogenen Katalysatoren und vergleichbaren Systemen. Nachteilig ist die Einbringung von Thermoelementen oder Thermofühlern, mit denen die Temperatur der untersuchten Probe bestimmt werden soll. Auf dieses Problem wird unten eingegangen (siehe Kap. 3.4).

3.3.2.1 KUBELKA-MUNK-Gleichung

Spektren, die mit DRIFTS aufgenommen werden, zeigen zwar qualitativ gleiche Bandenlagen wie mit Transmissions-Technik aufgenommene Spektren, aber andere Intensitäten. Daher wird DRIFTS vor allem für qualitative Untersuchungen eingesetzt. Um im Vergleich mit Transmissions-Spektren auch quantitative Aussagen machen zu können, ist eine Quantifizierung der Spektren mit Hilfe der KUBELKA-MUNK-Gleichung notwendig. KUBELKA UND MUNK haben in Arbeiten über die optische Wirkung von deckenden Farbanstrichen ein mathematisches Modell eingeführt, das sich auf die Quantifizierung von Spektren der Diffusen Reflexion anwenden lässt [KUB-31, KUB-48, KOR-90]. Dazu wird eine unendlich ausgedehnte,

diffus bestrahlte Probe betrachtet. Durch eine zur Oberfläche parallele, unendlich ausgedehnte Schicht n mit der differentiellen Dicke dx_s gehen zwei Strahlungsflüsse I_n und J_n mit den absorbierten Anteilen κ , den gestreuten Anteile σ und den transmittierten Anteilen τ . Die Wechselwirkung der Strahlung mit der Probe wird durch die beiden Parameter Absorptionsmodul K und Streumodul S (beide in m^{-1}) beschrieben. Vergleiche dazu Abb. 3-17.

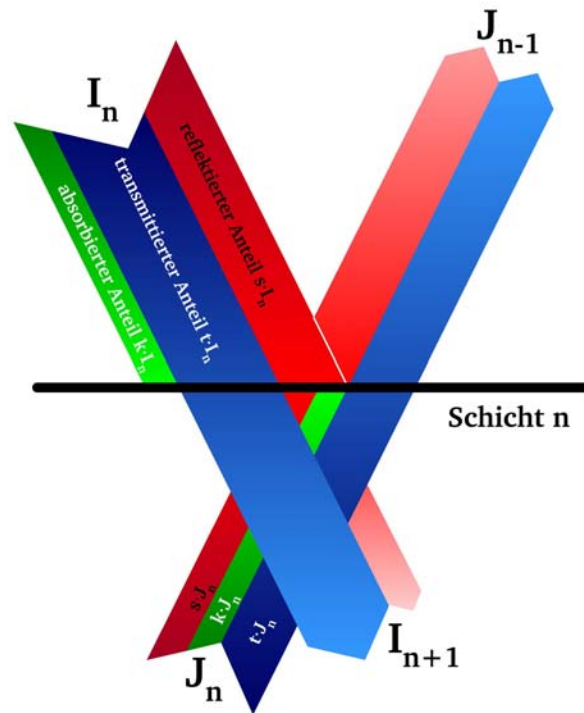


Abb. 3-17: Absorptions-, Transmissions- und Reflexionsvorgänge an einer gedachten Schicht innerhalb der Probe. Die Winkelverteilung der Strahlung wird in dieser Darstellung nicht berücksichtigt [Kor-90].

Die Schwächung der nach oben gehenden Strahlung j bzw. der nach unten gehenden Strahlung i wird durch den Absorptionsmodul K und den Streumodul S wie folgt beschrieben:

$$-di = -(S + K) \cdot i \cdot dx_s + S \cdot j \cdot dx_s, \quad (\text{Gl. 3-33})$$

$$dj = -(S + K) \cdot j \cdot dx_s + S \cdot i \cdot dx_s. \quad (\text{Gl. 3-34})$$

Die Strahlung i erfährt folglich eine Schwächung durch Streuung an der Schicht $(-S \cdot i \cdot dx_s)$ und durch Absorption durch die Schicht $(-K \cdot i \cdot dx_s)$, wird aber verstärkt durch den von j reflektierten Anteil $(S \cdot j \cdot dx_s)$. Durch Division durch j und Addition erhält man:

$$\frac{dj}{j} - \frac{di}{i} = d \ln \frac{j}{i} = -2 \cdot (S + K) \cdot dx_s + S \cdot \left(\frac{i}{j} + \frac{j}{i} \right) \cdot dx_s. \quad (\text{Gl. 3-35})$$

Mit $\frac{j}{i} = z$ und nach Variablentrennung ergibt sich:

$$\int_{R_g}^{R_g'} \left(z^2 - 2 \cdot \frac{S+K}{S} \cdot z + 1 \right)^{-1} dz = S \int_0^{X_s} dx_s. \quad (\text{Gl. 3-36})$$

Die Integration dieser Gleichung erfolgt durch Partialbruchzerlegung in den Grenzen von R_g bis R_g' (Reflexionsgrade der Schicht n und der darunter liegenden Schicht n') und von 0 bis X_s , also über die gesamte Schichtdicke. Mit $a = \frac{S+K}{S}$ erhält man:

$$\ln \frac{(R_g - a - \sqrt{a^2 - 1}) \cdot (R_g' - a + \sqrt{a^2 - 1})}{(R_g - a + \sqrt{a^2 - 1}) \cdot (R_g' - a - \sqrt{a^2 - 1})} = 2 S X_s \sqrt{a^2 - 1}. \quad (\text{Gl. 3-37})$$

Bei Annahme einer unendlich dicken Schicht ($X_s = \infty$) gilt $R_g' = 0$. Der Nenner im Logarithmus muss demnach gegen Null gehen:

$$R_g = R_\infty = a - \sqrt{a^2 - 1}. \quad (\text{Gl. 3-38})$$

R_∞ ist der Reflexionsgrad einer unendlich dicken Schicht mit $R_\infty \in [0;1]$. Setzt man $a = \frac{S+K}{S}$

ein und löst nach $\frac{K}{S}$ auf, so erhält man die KUBELKA-MUNK-Funktion $F(R_\infty)$:

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2 \cdot R_\infty} = \frac{K}{S}. \quad (\text{Gl. 3-39})$$

Für R_∞ gilt dann:

$$R_\infty = 1 + \frac{K}{S} - \sqrt{\left(1 + \frac{K}{S}\right)^2 - 1}. \quad (\text{Gl. 3-40})$$

Die Quantifizierung eines DRIFT-Spektrums nach KUBELKA-MUNK liefert das gleiche Spektrum wie die Quantifizierung eines Transmissionsspektrum der gleichen Substanz nach dem LAMBERT-BEER'schen Gesetz. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 3-18 dargestellt, die ein mit Transmissionstechnik aufgenommenes Spektrum neben einem DRIFT-Spektrum sowie dem durch Quantifizierung erhaltenen Emissionsspektrum zeigt. Hohe Reflexion bedeutet kleinere Bandenintensität.

Diffuse-Reflexions-Spektroskopie bietet im Vergleich zur Transmission den Vorteil, dass kleinere Banden im Spektrum größere Intensitäten aufweisen, größere Banden hingegen kleiner dargestellt werden [KOR-90]. Abb. 3-19 verdeutlicht diesen Sachverhalt. Hier ist der Reflexionsgrad R_∞ gegen den Quotienten aus Absorptionsmodul K und Streumodul S aufgetragen.

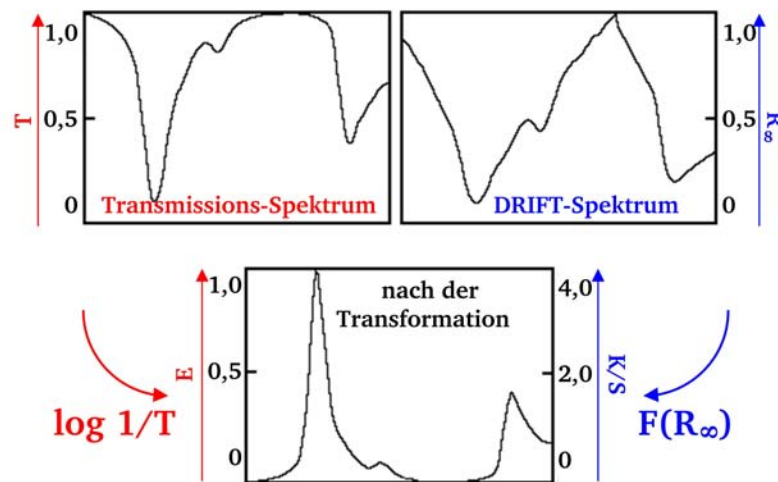


Abb. 3-18: Die Erscheinungsbilder der Spektren der Transmission (T) und der diffusen Reflexion (R_∞) bei übereinstimmendem Verlauf des Extinktionsspektrums (E) und des mit Hilfe der KUBELKA-MUNK-Funktion $F(R_\infty)$ transformierten Reflexionsspektrums (K/S) nach [KOR-90].

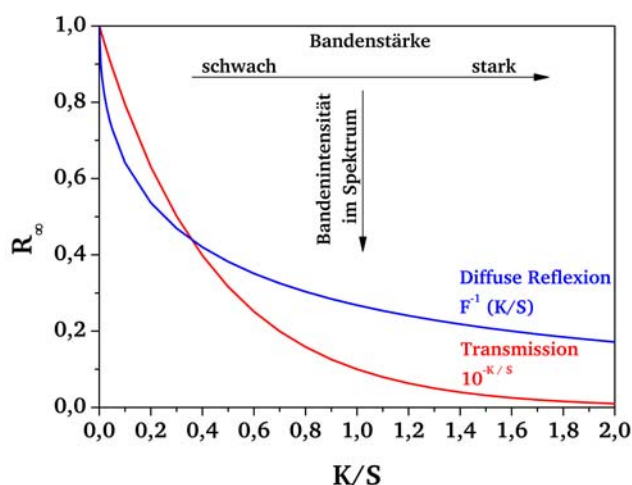


Abb. 3-19: Die Abhängigkeit des Reflexionsgrades R_∞ von K/S . Im Bereich schwacher Banden (K/S klein) ist die Bandenintensität im Spektrum bei Diffuser Reflexion größer als bei Transmission (R_∞ für Diffuse Reflexion kleiner als für Transmission) [Kor-90].

Für die Diffuse Reflexion ergibt sich aus der KUBELKA-MUNK-Gleichung der gezeigte Kurvenverlauf. Für die Transmission verläuft die Kurve analog dem LAMBERT-BEER'schen Gesetz und ergibt sich aus der Definition des Absorptionsmoduls K unter Annahme einer Schichtdicke d . Da es sich lediglich um qualitative Überlegungen handelt, ist diese Annahme gerechtfertigt [KOR-69]:

$$d = \frac{2 \cdot \ln(10)}{S}. \quad (\text{Gl. 3-41})$$

Die besondere Empfindlichkeit im Bereich schwacher Absorption macht DRIFTS hervorragend geeignet für Untersuchungen von Adsorbatbanden mit schwacher Intensität. Proben, die in Transmissions-Technik nur schwer analysierbar sind, sind mit DRIFTS ebenfalls ausgezeichnet untersuchbar. Zu nennen sind hier beispielsweise Industrieruße („Carbon Black“), Aktivkohlen und natürlich heterogene Katalysatoren. Die Anwendung von DRIFTS setzt normalerweise eine Vermischung der Probe mit einem Überschuss an Verdünnungsmittel voraus. Für die Untersuchung geträgerter Heterogenkatalysatoren kann jedoch darauf verzichtet werden, wenn man das DRIFT-Spektrum des Trägermaterials als Hintergrund verwendet. Dann liegt die Aktivkomponente quasi in Verdünnung mit dem Trägermaterial vor [WEI-03].

3.3.2.2 FRESNEL-Reflexion

Ein Effekt, der bei diffuser Reflexion zu Fehlern führen kann, ist die sogenannte FRESNEL-Reflexion. Sie tritt bei unverdünnten pulverförmigen Proben an den unterschiedlich orientierten Facetten der Körner auf. FRESNEL-Reflexion kann Bandenverschiebungen und –verzerrungen hervorrufen, die weder durch die Geometrie der Messanordnung noch durch die Verwendung von Polarisatoren vollständig vermieden werden können [MIT-93].

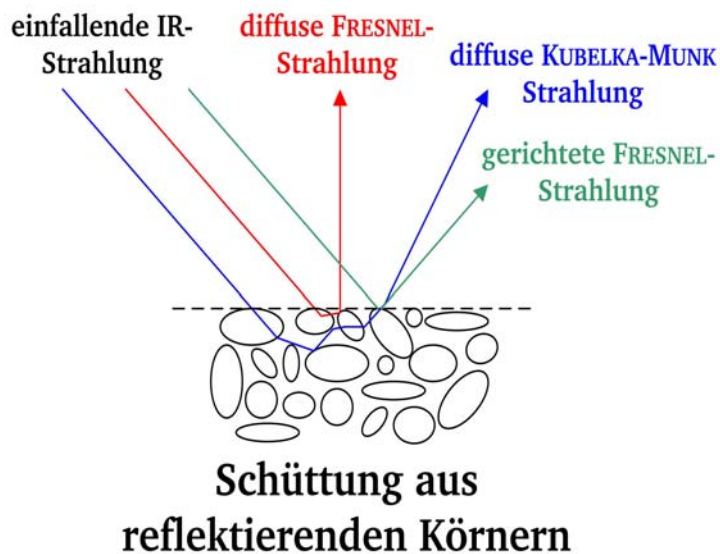


Abb. 3-20: Schematische Darstellung der verschiedenen Wechselwirkungen von IR-Strahlung mit einer diffus reflektierenden Probe. Der obere einfallende Strahl (grün) zeigt den einfach reflektierten Anteil der Strahlung, der als gerichtete FRESNEL-Reflexion bezeichnet wird. Es gilt Einfallswinkel = Ausfallswinkel. Den mehrfach reflektierten Strahlungsanteil nennt man diffuse FRESNEL-Strahlung (rot). Nur der Teil der IR-Strahlung, der in die Probe eindringt und dort auch Absorption erfährt, nimmt Probeninformation mit und ist analytisch nutzbar (blau). Dieser Teil wird als KUBELKA-MUNK-Strahlung bezeichnet [MIT-93].

Dieser Effekt ist um so geringer, je schwächer die betrachtete Absorptionsbande ist und lässt sich am besten durch Verdünnung der Probe mit einer absorptionsarmen Matrix minimieren. Da bei der Untersuchung von Adsorbaten nur geringe Bandenintensitäten auftreten, kann der FRESNEL-Effekt dabei vernachlässigt werden.

3.3.2.3 Begriffe

In den nachfolgenden Kapiteln werden unterschiedliche Spektrendarstellungen benutzt und in diesem Zusammenhang die Begriffe Scan, Spektrum, Hintergrund- und Differenzspektrum sowie Gasphasenspektrum verwendet.

Scan

Ein Scan bezeichnet die Aufnahmen eines einzigen Interferogramms mit dem FT-IR-Spektrometer. Dabei wird der Spiegel des Interferometers einmal vor und zurück bewegt. Zur Aufnahme eines Spektrums oder Hintergrundspektrums (siehe dort) wird eine Anzahl von teilweise mehreren Hundert Scans akkumuliert, um das Signal-Zu-Rausch-Verhältnis zu verbessern.

Hintergrundspektrum

Im Hintergrundspektrum (oder einfach Hintergrund) finden sich alle aus einer Einzelmessung resultierenden Signalintensitäten. Im Gegensatz zu allen anderen Spektrenarten hat es keinen relativen Bezug zu einer anderen Messung. Somit beinhaltet es die Informationen, die aus der Gesamtheit aller Teilabsorptionen über den gesamten Strahlengang resultieren. Beiträge zur Absorption können dabei durch die Probe, Gase im Innen- und Außenraum der Zelle, Deposite, Zellfenster und Bauteile des Spektrometers bedingt sein. In Abb. 3-21 ist ein solcher Hintergrund gezeigt.

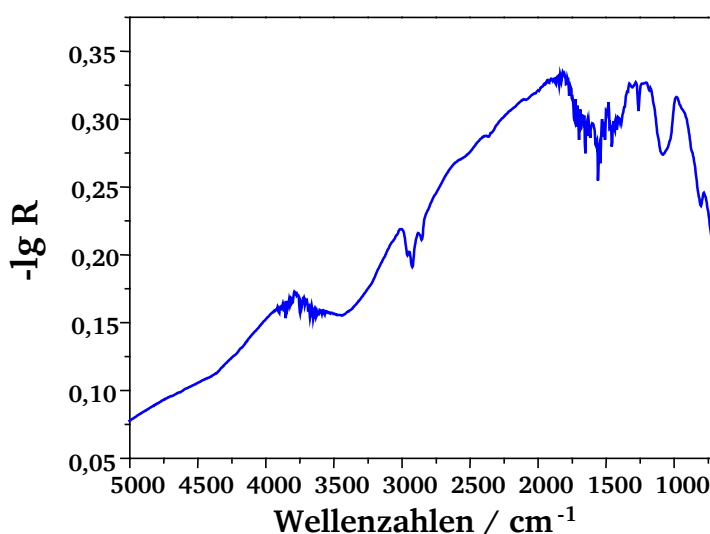


Abb. 3-21: Hintergrundspektrum von KBr unter N₂ bei 100 °C.

Typisch für ein Hintergrundspektrum ist das Auftreten der Banden bei 2963, 2926 und 2856 cm⁻¹. Laut Auskunft der Fa. DIGILAB werden diese durch den Strahlteiler des Spektrometers verursacht. Weiterhin treten intensive Kohlendioxid- (2362, 2342 cm⁻¹) und Wasserbanden (3960-3420 und 2070-1280 cm⁻¹) auf. Diese sind stets im Hintergrund vorhanden und selbst nach Spülung des Innenraums des Spektrometers sowie des externen DRIFTS-Aufbaus mit trockenem Stickstoff (200 L h⁻¹) noch zu beobachten.

Spektrum

Die verwendete DRIFTS-Messanordnung arbeitet mit Einstrahltechnik. Zur Aufnahme eines Spektrums fordert die Software des Spektrometers (Win-IR 3.4, Fa. DIGILAB) die Angabe eines Hintergrundspektrums. Ein Spektrum besitzt somit den relativen Bezug zu einem zuvor gemessenen Hintergrundspektrum einer beliebigen Referenzsubstanz. Die durch die Bauteile des Spektrometers verursachten Banden werden hierbei eliminiert. Um den Einfluss anderer störender Absorptionseffekte möglichst gering zu halten, sind zwischen der Hintergrund- und Probenmessung näherungsweise stationäre Bedingungen im Versuchsaufbau bzw. im Bereich des Strahlengangs erforderlich. Dies ist mit der verwendeten Reaktionszelle gewährleistet (siehe dazu Kap. 4.3.1). Bei der Reflexionsspektroskopie ist es üblich, den relativen Reflexionsgrad oder dessen negativen dekadischen Logarithmus aufzutragen (R - oder $-\lg R$ -Darstellung), äquivalent zu den aus der Transmissionstechnik verwendeten Transmissions- oder Extinktionsdarstellungen. In dieser Arbeit wird die $-\lg R$ -Darstellung verwendet.

Differenzspektrum

Im Vergleich zu den Bandenintensitäten der Katalysatoren bzw. der Trägermaterialien sind die von Adsorbaten für gewöhnlich relativ niedrig. Die Adsorbatbanden können dadurch leicht übersehen werden, wenn nur das Spektrum des belegten Katalysators betrachtet wird. Durch Subtraktion zweier Spektren, die vor und nach einer Adsorption aufgenommen werden, entsteht ein Spektrum, das lediglich die entstandenen Änderungen zeigt. Dieses Spektrum wird als Differenzspektrum bezeichnet. Die Subtraktion wird dabei in der $-\lg R$ -Skala durchgeführt, was einer Division in der R -Skala entspricht.

Gasphasenspektrum

Obwohl es sich bei der DRIFT-Spektroskopie um eine Methode zur Analyse von Pulvern handelt, lassen sich unter Anwendung von geschlossenen Zellen auch IR-Spektren einer Gasphase aufnehmen. Dazu wird die Zelle mit einem IR-inaktivem Gas (gewöhnlich N_2) gespült und dann ein Hintergrundspektrum einer inerten und ebenfalls IR-inaktiven Referenz (KBr) aufgenommen. Anschließend wird das Spektrum der Referenz in Anwesenheit der gewünschten Gasphase aufgenommen. Bei genügend hoher Gaskonzentration bzw. Intensität der betreffenden Gasbanden sind Teilabsorptionen durch Adsorbate an den Fenstern oder der Referenzsubstanz vernachlässigbar. Das aufgenommene Spektrum entspricht dann qualitativ einem in Transmissionstechnik aufgenommenen Gasphasenspektrum.

3.4 Berührungslose Temperaturmessung

Die exakte Kenntnis der Temperatur und ihre Messung unter In-Situ-Bedingungen ist auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse die Grundlage für alle kinetischen Methoden. Damit ist sie die Voraussetzung für jede Art von Aussage zu den damit verknüpften Größen der untersuchten Reaktionen, z. B. der Aktivierungsenergie. Spezielle Herausforderungen gibt es bei der Verwendung von Reaktormesszellen, wie sie bei vielen spektroskopischen Techniken eingesetzt werden. Ort von Temperaturmessung und Untersuchung der Probe sollten möglichst identisch sein, das Einbringen eines Temperaturfühlers in den Strahlengang beeinträchtigt jedoch die Messungen und kann somit die aufgenommenen Messwerte verfälschen. Ebenfalls von Bedeutung für die DRIFT-Spektroskopie ist die Eindringtiefe der IR-Strahlung in die Probe. Selbst tiefer in der Probe eingebrachte Thermofühler würden daher DRIFTS-analytisch erfasst, was zu Problemen führen könnte. Ein weiteres Hauptproblem stellt die drehbare Mechanik der verwendeten Reaktormesszelle dar. Zum einen würde das Drehen des Probenzahnrades zu einem Verdrillen der Temperaturfühler und damit letztlich zum Bruch führen. Zum anderen könnte beim Drehen durch in die Probe eingebrachte Thermofühler (durch Reibung) die Oberfläche der Schüttung mechanisch verändert werden. Die Qualität von DRIFT-Spektren ist jedoch stark davon abhängig, dass während eines Messvorgangs die Oberfläche der Probe unverändert bleibt. Und schließlich lässt sich Wärmeleitung oder gar ein katalytischer Einfluss auf die Probe durch berührende Thermofühler nicht ausschließen. Aus diesen Gründen ist eine berührende Temperaturmessung in der beheizbaren DRIFTS-Reaktormesszelle nur schwierig zu realisieren bzw. sogar unerwünscht.

Bislang wurde die Temperatur in der Zelle indirekt über Kalibrierungen bestimmt, die vor den spektroskopischen Versuchsreihen durchgeführt wurden. Dadurch war es zwar möglich, der Probe erwünschte Temperaturen aufzuprägen, Übertemperaturen des arbeitenden Katalysators konnten jedoch nicht erfasst werden. Ein Infrarot-Thermometer (Pyrometer) ermöglicht nun die berührungslose Online-Temperaturmessung der Probe in der Reaktormesszelle. Neben der Kompensation der oben genannten Nachteile bietet die berührungslose Temperaturmessung weitere Vorteile wie schnelle Ansprechzeit und die elektronische Weiterverarbeitung des Temperatursignals. Dadurch ist die Oberflächentemperatur der schwer erreichbaren Probe sogar in-situ problemlos zugänglich.

3.4.1 Theorie

Infrarot-Thermometer sind optoelektronische Sensoren. Im Gegensatz zu berührenden Sensoren, die prinzipiell ins thermische Gleichgewicht mit der zu vermessenden Probe gesetzt werden und dann ihre eigene Temperatur messen, beruht das Prinzip der berührungslosen Temperatursensoren auf der Tatsache, dass jeder Körper oberhalb des absoluten Nullpunktes eine seiner Oberflächentemperatur entsprechende Menge infraroter oder sichtbarer Strahlung („Wärmestrahlung“) aussendet, deren Intensität sich mit der Temperatur des Objektes ändert. Dieses Verhalten wird für den Schwarzen (oder PLANCK’schen) Strahler durch das PLANCK’sche Strahlungsgesetz, das Verschiebungsgesetz von WIEN und die Gesetze von STEFAN und BOLTZMANN sowie KIRCHHOFF beschrieben. Als Schwarzen Strahler bezeichnet man ein Objekt, bei dem weder Reflexion, beschrieben durch den Reflexionsgrad $\rho(\lambda)$, noch Transmission, charakterisiert durch den Transmissionsgrad $\tau(\lambda)$, stattfinden. Folglich wird alle auftreffende Strahlung absorbiert (Absorptionsgrad $\alpha(\lambda)$) und – im thermischen Gleichgewicht – wieder emittiert [VDI-95, GER-02, TRÄ-98]. Grundsätzlich gilt:

$$\alpha(\lambda) + \rho(\lambda) + \tau(\lambda) = 1, \quad (\text{Gl. 3-42})$$

und mit $\rho(\lambda) = 0$ und $\tau(\lambda) = 0$ wird der Absorptionsgrad:

$$\alpha(\lambda) = 1. \quad (\text{Gl. 3-43})$$

Das PLANCK’sche Strahlungsgesetz Gl. 3-44 gibt an, wie viel Energie pro Volumen und Frequenzintervall in $[\text{J m}^{-3} \text{Hz}^{-1}]$ beim Schwarzen Strahler vorhanden ist. Die spektrale Energiedichte $\rho(\nu, T) d\nu$ entspricht der Strahlung mit einer Frequenz zwischen ν und $\nu + d\nu$, wobei $\rho(\nu, T)$ die Energiedichte pro Einheitsfrequenzbereich ist:

$$\rho(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu. \quad (\text{Gl. 3-44})$$

In der Anwendung wird meist die wellenlängenbezogene spektrale Strahl- oder Energiedichte L_λ in $[\text{W m}^{-3} \text{sr}^{-1}]$ herangezogen, also die temperaturabhängige Leistungsabgabe pro Flächeneinheit, Raumwinkel und Wellenlängenintervall eines Schwarzen oder PLANCK’schen Strahlers:

$$L_{\lambda}(\lambda, T) d\lambda = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1} d\lambda. \quad (\text{Gl. 3-45})$$

Oft findet man diese Formel auch in der Form:

$$L_{\lambda}(\lambda, T) d\lambda = \frac{C_1}{\pi \lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{C_2}{\lambda T}} - 1} d\lambda. \quad (\text{Gl. 3-46})$$

mit den PLANCK'schen Strahlungskonstanten $C_1 = 2 \pi c^2 h$ und $C_2 = c h / k$.

Trägt man diese Gleichung für verschiedene Temperaturen und über alle Wellenlängen auf, so sieht man, dass die Kurven Maxima aufweisen, die sich mit zunehmender Temperatur hin zu kleineren Wellenlängen verschieben (Abb. 3-22).

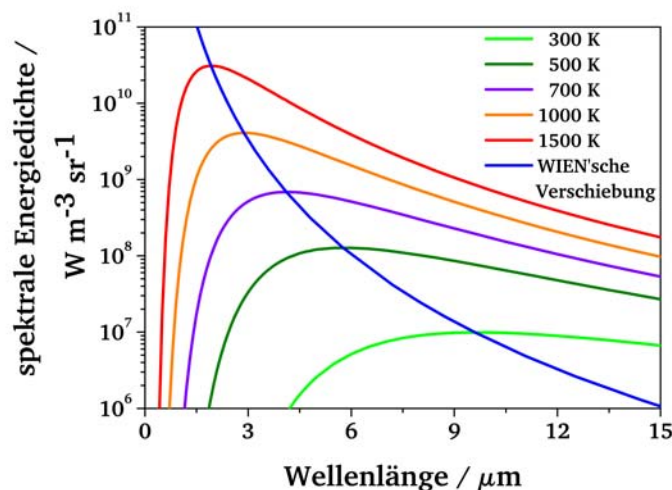


Abb. 3-22: Auftragung der spektralen Strahldichte L_{λ} gegen die Wellenlänge für verschiedene Temperaturen (Gl. 3-45). Durch die Maxima der Kurven geht der nach dem WIEN'schen Verschiebungsgesetz (Gl. 3-48) berechnete Graph (blau).

Die Bestimmung der Maxima in Abb. 3-22 ist analytisch nicht durchführbar. Für das WIEN'sche Strahlungsgesetz (Gl. 3-47) hingegen, das eine Näherung der PLANCK'schen Gleichung für kurze Wellenlängen darstellt, gibt es eine Lösung, die als WIEN'sches Verschiebungsgesetz (Gl. 3-48) bekannt ist:

$$L_{\lambda, \text{WIEN}}(\lambda, T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} e^{\frac{hc}{\lambda kT}}, \quad (\text{Gl. 3-47})$$

$$\lambda_{\max} = \frac{hc}{5k} \frac{1}{T}. \quad (\text{Gl. 3-48})$$

Die numerische Lösung für die PLANCK'schen Gleichung gibt für die Wellenlänge der maximalen spektralen Energiedichte näherungsweise eine vergleichbare Lösung:

$$\lambda_{\max} = \frac{hc}{4,96k} \frac{1}{T}. \quad (\text{Gl. 3-49})$$

Die Fläche unter den Kurven in Abb. 3-22 stellt die spezifische abgestrahlte Energie M_e in $[\text{W m}^{-2}]$ dar. Sie lässt sich durch Integration des PLANCK'schen Strahlungsgesetzes errechnen und ergibt sich zum STEFAN-BOLTZMANN-Gesetz:

$$M_e = \frac{2\pi^5 k^4}{15c^2 h^3} T^4 = \sigma T^4. \quad (\text{Gl. 3-50})$$

Die von einem schwarzen Strahler pro Quadratmeter abgegeben Lichtleistung wächst also mit der 4. Potenz der Temperatur! Eine unmittelbare Folge davon ist, dass Pyrometer zuerst für die Temperaturmessung an besonders heißen Objekten eingesetzt wurden, da empfindlichere Detektoren für die Bestimmung tieferer Temperaturen noch nicht vorhanden waren.

Die Intensität der Infrarotstrahlung ist nicht nur temperatur-, sondern auch materialabhängig. Diese Abhängigkeit wird zusammengefasst im Emissionsgrad ε (auch Emissionsfaktor oder Emissivität), der in der Regel deutlich kleiner eins ist. Er ist definiert als das Verhältnis der von einem Objekt bei gegebener Temperatur abgestrahlten Energie und der Energie, die ein Schwarzer Strahler bei der gleichen Temperatur emittieren würde [GER-02, NEW-03a]:

$$\varepsilon(\lambda, T) = \frac{L_{\lambda, \text{Objekt}}(\lambda, T)}{L_{\lambda, \text{Schwarzer Strahler}}(\lambda, T)}. \quad (\text{Gl. 3-51})$$

Dieser Zusammenhang ist bekannt als das KIRCHHOFF'sche Gesetz [GER-02, TRÄ-98, VDI-95, S.16], für das es eine weitere Schreibweise gibt. Dieses Gesetz lässt sich aus der Vorstellung ableiten, dass, wenn ein Schwarzer Strahler und ein beliebiges Objekt im thermischen Gleichgewicht stehen, das Objekt genau so viel Strahlung emittiert wie absorbiert, da es sich andernfalls aufheizen würde. Daraus folgt, dass sein Emissionsgrad identisch mit dem Absorptionsgrad sein muss:

$$\varepsilon(\lambda, T) = \alpha(\lambda, T). \quad (\text{Gl. 3-52})$$

Ist nun der Emissionsgrad der zu vermessenden Probe bekannt, kann über die von ihr abgestrahlte und per IR-Sensor detektierte Wärmestrahlung mit Hilfe der oben beschriebenen Gesetzmäßigkeiten ihre Temperatur bestimmt werden. Leider ist der Emissionsgrad jedoch meist unbekannt bzw. nur für wenige Materialien und Temperaturen tabelliert, so dass man gezwungen ist, den Messfleck der Probe zu schwärzen, um einen Emissionsgrad $\varepsilon \approx 1$ zu erhalten, oder aber den Emissionsgrad der Probe selbst zu bestimmen. Eine gänzlich andere Methode, bei der die Probertemperatur ohne Kenntnis des Emissionsgrades bestimmt werden kann, ist der Einsatz von so genannten Verhältnis-Pyrometern, auf die weiter unten kurz eingegangen wird.

3.4.2 Emissionsgrad und Transmissionsgrad

Wie oben gezeigt wurde, ist die Kenntnis des Emissionsgrades für die Temperaturmessung mit Pyrometrie von essentieller Bedeutung. In der Realität existiert ein Schwarzer Strahler mit $\varepsilon = 1$ aufgrund von Reflexion und Transmission leider nicht und kann nur relativ aufwändig angenähert werden (z. B. durch einen Hohlraumstrahler oder durch eine zylindrische Bohrung in der Probe). Für die meisten Proben weicht der Emissionsgrad daher deutlich von eins ab; eine Berechnung mit Hilfe von chemischen und physikalischen Kenngrößen ist nur in den seltensten Fällen möglich. Daher braucht man in der Praxis geeignete Methoden, um den Emissionsgrad einer Probe zu bestimmen [VDI-95, ZIM-99, NAG-94].

Die einfachste Methode (bei strahlungsundurchlässigen Proben) ist, bei gegebener Temperatur an einem Teil der Probe den Emissionsgrad durch Schwärzung (und/oder Bohrung) einzustellen ($\varepsilon \approx 1$) und die Temperatur am Pyrometer abzulesen. An einem anderen, außer der Schwärzung identischen Teil der Probe wird bei gleicher Temperatur der Emissionsgrad am Pyrometer dann so verändert, dass wieder die zuvor eingestellte Temperatur angezeigt wird. Zu weiteren Methoden, auch zur Bestimmung des Emissionsgrades an strahlungsdurchlässigen Materialien oder an Gasen und Flammen, siehe VDI Richtlinie 3511, Blatt 4 [VDI-95].

Eine Formel zur Berechnung des relativen Temperaturmessfehlers als Funktion der relativen Emissionsgradabweichung gibt NAGEL [NAG-94, ZIM-99]. Dabei steht T_o für die Temperatur des Messobjekts, T_U für die Umgebungstemperatur und ε für den Emissionsgrad der Probe:

$$\frac{\Delta T_o}{T_o} = \frac{1}{b} \left[1 - \left(\frac{T_u}{T_o} \right)^b \right] \frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon}. \quad (\text{Gl. 3-53})$$

Der Faktor b lässt sich abschätzen nach:

$$b \approx \frac{C_2}{\lambda_{\text{eff}} T_m}, \quad (\text{Gl. 3-54})$$

mit der Strahlungskonstanten C_2 und der mittleren Messbereichstemperatur T_m . Die effektive Wellenlänge λ_{eff} des Messobjekts kann für schmale Spektralbereiche durch das arithmetische Mittel angenähert werden:

$$\lambda_{\text{eff}} = \frac{\lambda_{\text{max}} - \lambda_{\text{min}}}{2}. \quad (\text{Gl. 3-55})$$

Für ein ideales Gesamtstrahlungs-pyrometer wird $b = 4$. Wie aus Gl. 3-53 (Gl. 3-53 und Gl. 3-54) ersichtlich ist, wird mit kürzeren Wellenlängen der relative Temperaturmessfehler kleiner, ein Umstand, dem neuere Geräte durch Ausnutzen kurzwelligerer Spektralbereiche Rechnung tragen.

Um den Einfluss der Gasphase zwischen Probe und Sensor berücksichtigen zu können, ist der Transmissionsgrad (auch Transmissionsfaktor oder Transmissivität) τ ($0 \leq \tau \leq 1$) gebräuchlich. Je kleiner τ , desto mehr Strahlung wird von der Gasphase absorbiert. Zur Einstellung von Emissions- und Transmissionsgrad am Gerät siehe Kap. 4.4.4.1.

3.4.3 Pyrometer-Typen

Wie beschrieben, liegt die von einem Objekt emittierte Strahlung abhängig von Temperatur, Material und Oberflächenbeschaffenheit vor allem im nah-infraroten Spektralbereich bei Wellenlängen von etwa 1 bis 20 μm (bzw. Wellenzahlen von 10.000 bis 500 cm^{-1}). IR-Thermometer können diese Wärmestrahlung empfangen und in ein messbares elektrisches Signal umwandeln. Je nach detektiertem Spektralbereich unterscheidet man Gesamtstrahlungs-, Breitband-, Spektral- und Verhältnis-Pyrometer, auch Mehrfarb- oder Quotienten-Pyrometer genannt.

3.4.3.1 Gesamtstrahlungs- und Breitband-Pyrometer

Gesamtstrahlungs-Pyrometer besitzen preiswerte und robuste, weil völlig unselektiv arbeitende Detektoren, die den kompletten Bandbereich der IR-Strahlung detektieren. Dadurch finden sie bei mannigfaltigen Messaufgaben Verwendung. Im Vergleich dazu erfasst ein Breitband-Pyrometer die IR-Strahlung über einen schmaleren Wellenlängenbereich hinweg. Das ist günstig zur Vermessung von Proben mit einem recht breiten Emissionsverhalten oder auch zur Erfassung wechselnder Proben. Breitband-Pyrometer nutzen meist eines der so genannten atmosphärischen Fenster aus, in denen Luft fast vollständig durchlässig für IR-Strahlung ist.

3.4.3.2 Spektral-Pyrometer

Ein Spektral- oder Einfarb-Pyrometer vermisst die IR-Strahlung einer einzelnen Wellenlänge bzw. eines sehr engen Wellenlängenbereichs. Damit ist es z. B. möglich, eine Probe unter Ausnutzung einer einzelnen Absorptionsbande selektiv zu vermessen, gegebenenfalls auch durch Flammen oder störende Gasatmosphären hindurch. Da hierfür Filter und spezielle Detektoren notwendig sind, liegt dieser Pyrometer-Typ im gehobenen Preissegment.

3.4.3.3 Verhältnis-Pyrometer

Das Verhältnis-Pyrometer ist der technisch anspruchsvollste Typ. Der größte Vorteil liegt in der vom Emissionsgrad unabhängigen Temperaturmessung, bei der die Temperatur nicht als Funktion des absoluten Energiebetrages *einer* Wellenlänge, sondern mit Hilfe von zwei Detektoren als Funktion des Verhältnisses der Energien von *zwei verschiedenen* Wellenlängen λ_1 und λ_2 gemessen wird. Dadurch werden Änderungen des Emissionsgrades (beispielsweise durch Veränderung der Oberflächeneigenschaften des Messobjekts oder durch Hindernisse in der Sichtlinie zum Messobjekt) von beiden Detektoren gleich wahrgenommen. Daher bleibt das Verhältnis zwischen den Sensor-Ausgangssignalen gleich und somit auch die gemessene Temperatur. Abgesehen von dem hohen Preis solcher Geräte findet die Verhältnis-Pyrometrie dort ihre Grenzen, wo bei der Emissionsgradänderung des Objektes sich das Verhältnis der Energien der beiden Wellenlängen gegenüber dem ursprünglich festgelegten ändert [NEW-03b, NEW-03c, BRA-98].

3.4.3.4 Prinzipieller Aufbau

Pyrometer bestehen prinzipiell aus einer Optik, einem Detektor und einer elektronischen Signalverarbeitungseinheit. Abb. 3-23 zeigt den Aufbau.

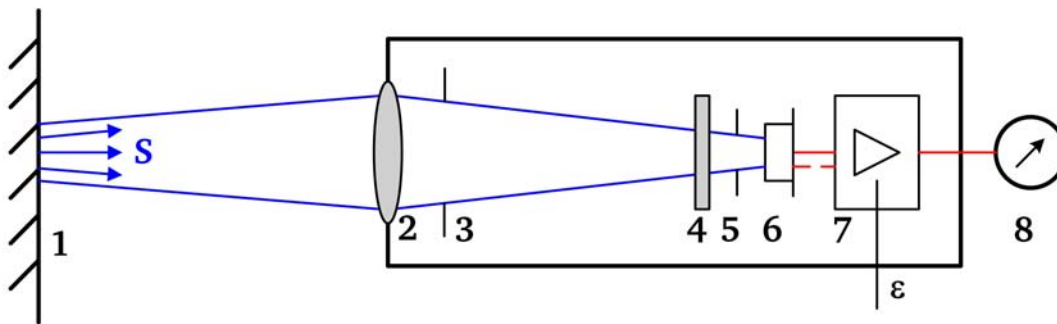


Abb. 3-23: Infrarot-Thermometer mit Messobjekt (1). Der schematische Aufbau des Sensors nach [BRA-89] zeigt die Bauteile: Linse (2), Aperturblende (3), Spektralfilter (4), Detektorblende (5), Detektor (6), Auswerteelektronik (7) und Temperaturanzeige (8). (S) ist die vom Objekt emittierte Wärmestrahlung, (ϵ) ist der in der Elektronik veränderbare Emissionsgrad. Siehe auch [VDI-95, S.31].

Die Optik mit Linse, Blenden und Filtern bestimmt die Brennweite und die minimale Messfleckgröße, filtert bestimmte Spektralbereiche heraus und bündelt die vom Messobjekt abgestrahlte Energie, um sie auf den Detektor zu leiten [VDI-95, NEW-03a, NEW-03c, TRÄ-98]. Dieser wiederum wandelt die Infrarotstrahlung mittels nachgeschalteter Elektronik in auswertbare elektrische Signale um und bestimmt die Wellenlängen und damit den Pyrometer-Typ. Man unterscheidet zwischen fotoelektrischen und thermischen Detektoren. Zur Gruppe der fotoelektrischen Detektoren gehören typische IR-Halbleiter-Detektoren, also beispielsweise die den äußeren Fotoeffekt nutzenden Fotozellen, sowie die den inneren Fotoeffekt nutzenden Fotowiderstände (z. B. PbSe) und fotovoltaischen Detektoren, zu denen man beispielsweise auch den MCT-Detektor des IR-Spektrometers zählt. Da diese Detektoren auf einfallende Photonen reagieren, besitzen sie eine charakteristische Wellenlängenabhängigkeit und zeigen oberhalb einer bestimmten Wellenlänge überhaupt kein Signal mehr. Die Gruppe der thermischen Detektoren hingegen arbeitet wellenlängenunabhängig, da für sie lediglich die abgestrahlte Leistung interessant ist. Hier verursacht die einfallende Strahlung die Erwärmung eines Detektorbauteils, wodurch eine temperaturabhängige physikalische Größe geändert wird. Aufgrund dieser Größe

unterscheidet man zwischen Thermoelementen oder -säulen (Spannung), Bolometer (Widerstand), Golay-Zellen (Druck) oder pyroelektrische Detektoren (elektrische Polarisierbarkeit). Die hinter den Detektor geschaltete Signalverarbeitungseinheit dient der Umwandlung und Verstärkung des Detektorsignals sowie der Ausgabe und Aufzeichnung der Temperatur; hier kann auch der Emissionsfaktor des Materials (z. B. mit Hilfe von mitgelieferter Software) eingestellt werden [RAY-02].

3.4.4 Anwendungen

3.4.4.1 Industrie

IR-Thermometer finden aufgrund ihrer Vorteile gegenüber berührenden Temperaturfühlern in zahlreichen industriellen Prozessen Verwendung. Die folgenden Beispiele erheben daher keinesfalls Anspruch auf Vollständigkeit, sondern geben allenfalls einen kurzen Überblick. In der Stahlindustrie etwa wird die hohe Temperatur von Brammen (gegossene Stahlhalbzeuge) mittels Pyrometrie vermessen (ca. 1000-1200°C). Die Papierindustrie verwendet Pyrometer für Bahnen und Walzen, die nicht ohne weiteres berührt gemessen werden können. In der Glasindustrie werden Schmelzen überwacht und in der Zementindustrie Drehrohröfen. Spezielle Verwendung finden Pyrometer auch bei der Temperaturbestimmung in Vakuumkammern oder Müllverbrennungsanlagen, wo die Temperatur durch Flammen hindurch bestimmt werden kann. Weitere, nicht-industrielle Anwendungen findet man beispielsweise in der Meteorologie (Überwachung von Wolken), in der Energietechnik (thermographische Abbildung von Gebäuden) und nicht zuletzt im Haushalt, wo immer mehr Quecksilber- durch berührungslose Fieberthermometer ersetzt werden.

3.4.4.2 Heterogene Katalyse

In der heterogenen Katalyse findet seit ca. 20 Jahren die IR-Thermographie Anwendung bei der Testung neuer Katalysatoren, vor allem bei High-Throughput-Verfahren. Die hohe thermische Emission einzelner Proben unter reaktiven Bedingungen inmitten zahlreicher inaktiver Substanzen lässt sich damit hervorragend bestimmen [HOL-98]. Hingegen sind bislang nur sehr wenige Anwendungen von Pyrometern veröffentlicht worden. So beschreiben KONG ET AL. vom DEPARTMENT OF MECHANICAL AND AEROSPACE ENGINEERING der NORTH CAROLINA STATE UNIVERSITY (USA) erst 2004 die In-Situ-Messung der Oberflächentemperaturverteilung von katalytischen Diesel-Abgas-Partikelfiltern per

Lichtwellenleiter und Verhältnis-Pyrometrie [KON-04]. Der Einsatz eines Pyrometers bei der heterogen katalysierten Propanoxidation im Mikrowellenreaktor wurde in der Gruppe von ONDRUSCHKA am INSTITUT FÜR TECHNISCHE CHEMIE UND UMWELTCHEMIE der FRIEDRICH-SCHILLER-UNIVERSITÄT in JENA untersucht [WIL-04, BIE-04]. Da Thermoelemente eine zu lange Ansprechzeit für das Abkühlverhalten des eingesetzten Reaktors haben und außerdem beim Einsatz im Mikrowellenfeld einkoppeln und sich unter Funkenbildung erwärmen, wurde die Oberflächentemperatur der Katalysatorschüttung mittels Pyrometer bestimmt. Als nachteilig erwies sich die relativ ausgedehnte Schüttung, so dass die Temperatur immer nur punktuell bestimmt werden konnte. Interessant ist die Kalibrierung des Pyrometers gegen ein Thermoelement, wodurch sich die Bestimmung des Emissionsgrades der Katalysatorschüttung wie oben beschrieben erübrigt. Die Nutzung eines Pyrometers für die Differenzthermoanalyse (DTA) wurde noch nicht beschrieben.

4 Apparativer Teil

4.1 Transiente Messungen

Die hier vorgestellte Apparatur dient der Untersuchung der Gasphase, nicht des Festkörpers. Die TPR liefert daher überwiegend Daten zu Reaktionsprodukten.

4.1.1 Aufbau der TPR

Für die transienten Untersuchungen wurde eine Apparatur verwendet, deren Aufbau von KUNERT und OTT [KUN-99, KUN-03, OTT-04, KAM-07] ausführlich beschrieben wurde. An dieser Stelle wird daher nur kurz darauf eingegangen. Abb. 4-1 zeigt das Blockbild der Apparatur.

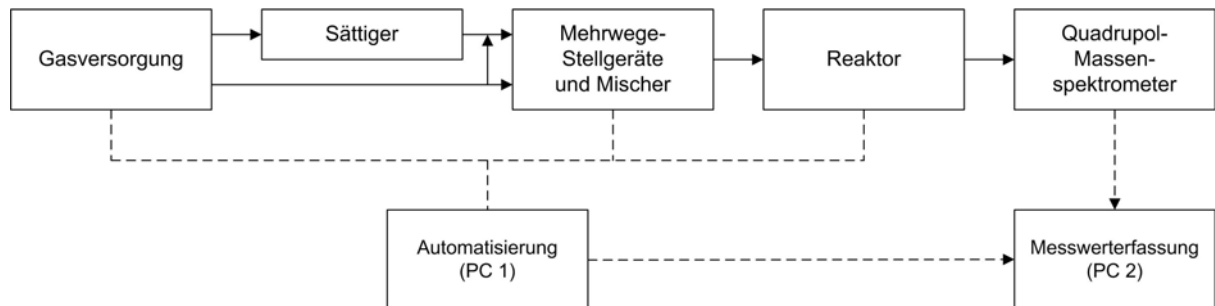


Abb. 4-1: Blockbild der Versuchsanlage zur Durchführung von transienten Messungen.

In Abb. 4-2 ist das Fließbild dargestellt.

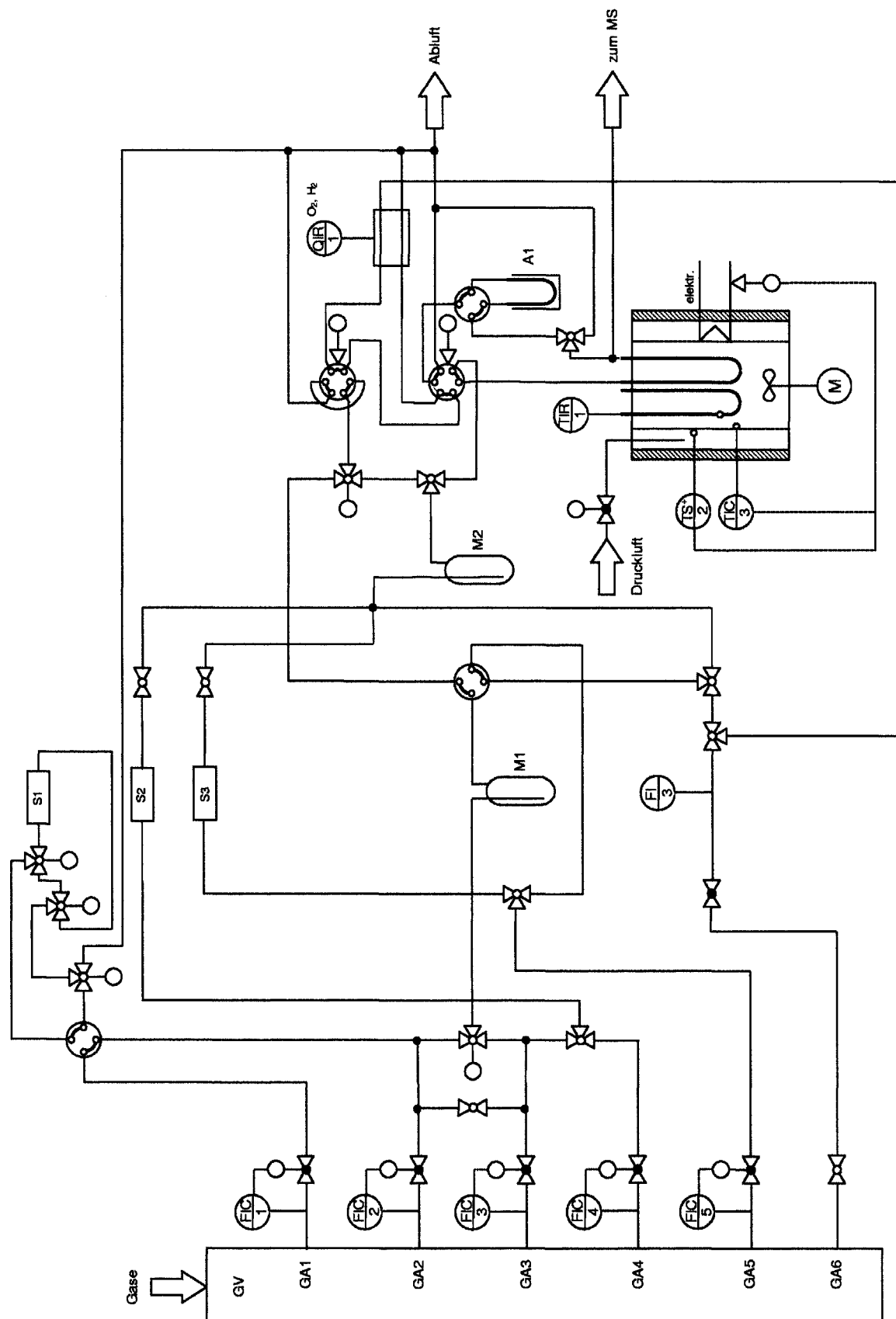


Abb. 4-2: Das Verfahrensfließbild der Anlage zur Durchführung transientser Messungen.

Die Anlage besteht in Wesentlichen aus der Gasversorgung, dem Reaktor und dem Analyseteil. Es können verschiedene Reaktions- und Inertgase zudosiert werden. Letztere können außerdem eingesetzt werden, um flüssige Komponenten mit Hilfe von Sättigern in den Trägergasstrom zu überführen [BÖH-99]. Die Gasdosierung erfolgt mit Hilfe von Massedurchflussreglern und Magnetventilen sowie zwei Sechs-Wege-Ventilen, welche die Durchführung von Konzentrationssprüngen ermöglichen. Als Reaktor dient ein U-förmiges Quarzglasrohr. Die Probenschüttung wird in einem der Schenkel des Rohres durch Quarzwolle fixiert, der andere dient als Vorheizstrecke. Das Rohr ist in einen Ofen eingebaut, der das Fahren von Temperaturrampen und eine maximale Temperatur von 600 °C erlaubt. Die Temperaturmessung erfolgt in einem parallel eingebauten Leerrohr. Die Gasanalyse erfolgt mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (QMS). Die gesamte Anlage wird automatisiert betrieben, wobei ein Computer die Steuerung der Anlage und ein zweiter die Datenaufnahme des QMS übernimmt.

4.1.2 Durchführung der Messungen

Es wurden Gasmischungen aus Ethylen und Stickstoff/Helium (Helium als interner Standard, $\phi_{\text{He}} = 5 \text{ \% (L L}^{-1}\text{)}$) mit einem konstanten Volumenstrom von 20 mL min^{-1} (STP) eingesetzt. Der Volumenanteil an Ethylen betrug $5 \text{ \% (L L}^{-1}\text{)}$, die Experimente wurden bei Normaldruck durchgeführt. Die nachfolgende Tabelle gibt einen Überblick über alle Versuchsparameter.

Tab. 4-1: Versuchsbedingungen für die TPR-Messungen.

Parameter	Wert
Probeneinwaage	20 mg
Reaktormaterial	Quarzglas
Reaktionsgas	Ethylen
Volumenanteil des Reaktionsgases	$5 \text{ \% (L L}^{-1}\text{)}$
Gesamtvolumenstrom	20 mL min^{-1}
Gasdruck	1 bar (absolut)
Heizrate	2, 5, 10, 15 und 20 K min^{-1}

4.2 Thermogravimetrie/Differenzthermoanalyse

Die Thermogravimetrie/Differenzthermoanalyse dient der Untersuchung von Festkörpern und deren Veränderungen sowie der Betrachtung von Wärmephänomenen.

4.2.1 Aufbau der TG/DTA

Für die thermischen Analysen wurde eine Apparatur zur Durchführung von TG/DTA-Experimenten (Fa. SEIKO, Typ TG/DTA 220) verwendet, deren Aufbau bei PASTRÉ [PAS-97] und LAPPAS [LAP-97], sowie deren Erweiterung bei KUNERT [KUN-99, KUN-03] ausführlich beschrieben wurde. Hier wird nur kurz auf den Aufbau der Apparatur eingegangen.

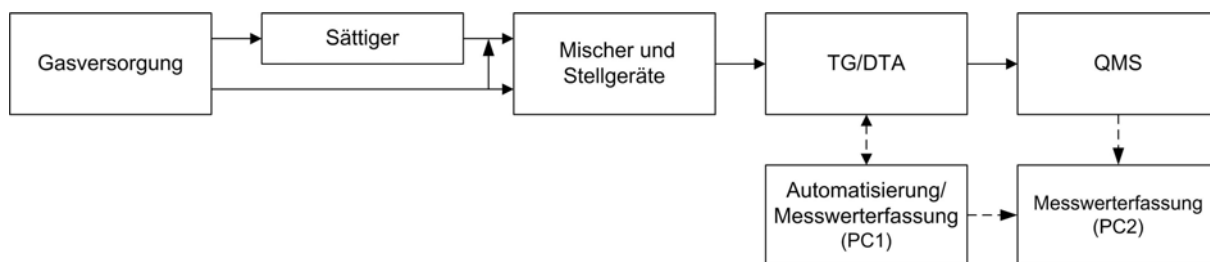


Abb. 4-3: Blockbild der Versuchsanlage zur Durchführung von TG/DTA-Messungen.

In Abb. 4-4 ist das Fließbild der Apparatur dargestellt.

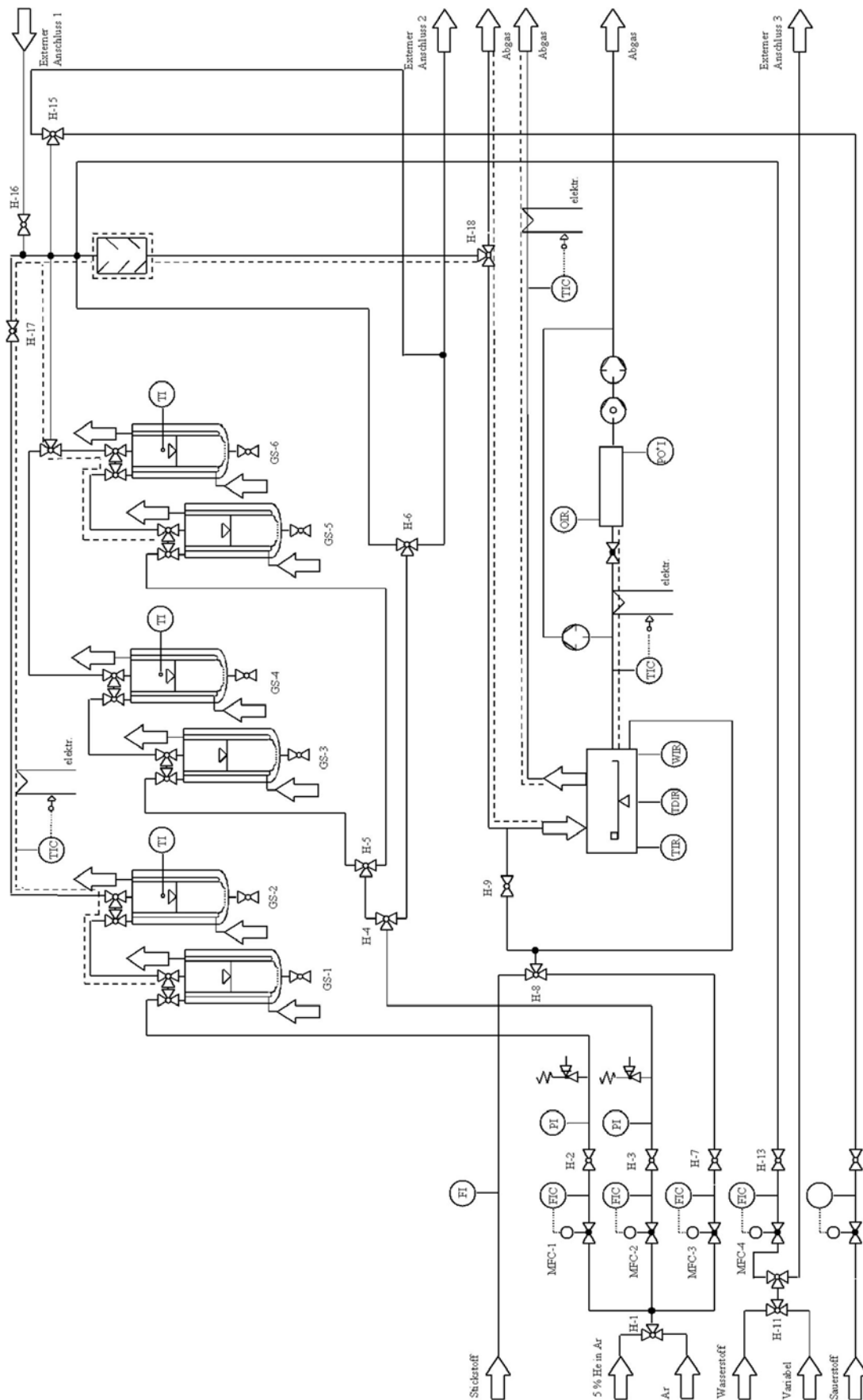


Abb. 4-4: Das Verfahrensfließbild der Anlage für die TG/DTA.

Es können verschiedene Reaktions- und Inertgase zugeführt werden, die Inertgase können außerdem zur Überführung flüssiger Komponenten in den Trägergasstrom eingesetzt werden. Die Gasdosierung erfolgt mittels Massedurchflussreglern. Die Gasgemische werden in den Ofen der Thermowaage geleitet und umströmen dort zwei Probenhalter, von denen einer die Probe und der andere eine Referenzsubstanz (z. B. Al_2O_3) enthält und von deren Massedifferenz das TG-Signal erzeugt wird. An jedem Probenhalter ist ein Thermoelement (Platin/Platin-Rhodium 13 %) angebracht, dessen Thermospannungs-Differenz für die DTA verwendet wird. In der Abgasleitung des Ofens befindet sich eine gequetschte 1/16“-Kapillare, über die ein Teil des Abgases zum Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) abgezogen werden kann.

Die Koppelung der TG/DTA mit dem QMS (Fa. HIDEN ANALYTICAL, Typ HAL IV 301) erfolgte erst nach Aufnahme der in dieser Arbeit beschriebenen Thermogramme, so dass dafür die Online-Gasphasenanalytik noch nicht zur Verfügung stand. Auch die Implementierung des beschriebenen Sättiger-Systems erfolgte nachträglich, war jedoch für die Durchführung der beschriebenen Messungen nicht relevant.

4.2.2 Durchführung der Messungen

Die Reduktionsprozesse wurden anhand des TG- und DTA-Signals beobachtet. Während alle äußeren Parameter (Druck, Konzentrationen) konstant blieben, wurde die Masseabnahme als Funktion der Temperatur bei gleich bleibender Heizrate verfolgt. Zur Auswertung wurde die erste Ableitung des TG-Signals nach der Zeit (DTG-Signal) herangezogen. Ein Maximum in dieser Kurve zeigt die schnellste Masseänderung an, deren Zeitpunkt bzw. Temperatur der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit zugeordnet werden kann. Mit zunehmender Heizrate verschiebt sich das Maximum des DTG-Signals zu höheren Temperaturen, wodurch die Bestimmung der Aktivierungsenergie ermöglicht wird (Kap. 3.2.4).

Vor Beginn der Messung wurde die Apparatur durch Spülung mit Stickstoff inertisiert. Danach wurden die Silberverbindungen einem Temperaturprogramm unterworfen und dabei mit dem jeweiligen Gas behandelt, das als Reaktionspartner im Überschuss zudosiert wurde. Für die durchgeführten Versuche war eine homogene Probetemperatur entscheidend, die generell bei kleinen Probemassen und niedrigen Heizraten am besten gewährleistet wird. Die eingewogenen Mengen stellten einen Kompromiss dar: die Probenmasse war groß genug, um die ablaufenden Prozesse zu detektieren, aber auch gering genug, um Stoff- und

Wärmetransportwege möglichst kurz zu halten und damit eine homogene Temperaturverteilung zu gewährleisten. Die eingewogene Referenzmasse entsprach der Probenmasse. Eine Übersicht aller Versuchsparameter gibt die nachfolgende Tabelle.

Tab. 4-2: Die Versuchsbedingungen für die TG/DTA-Messungen.

Parameter	Wert
Probeneinwaage	5 mg (Silbercarbonat) 10 mg (Silberoxide)
Referenz	α -Aluminiumoxid
Tiegelmaterial	Aluminium
Tiegelvolumen	45 μL
Volumenanteil des Reaktionsgases	10 % (L L^{-1})
Gesamtvolumenstrom	100 mL min^{-1}
Gasdruck	1 bar (absolut)
Heizrate	0,6 bis 40 K min^{-1}

Wegen des meist exothermen Charakters der Reduktionsprozesse (positives DTA-Signal) wich die gemessene Temperatur von der programmierten Temperaturrampe zu höheren Werten ab. Abb. 4-5 ist wegen des besonders ausgeprägten Peaks exemplarisch dargestellt. Um derartige Thermogramme sinnvoll auswerten zu können, erfolgte generell eine Linearisierung der experimentellen Temperaturkurve mit Hilfe „linear temp“-Funktion der Gerätesoftware. Nach der Eingabe eines Start- und Endwertes des zu linearisierenden Bereiches wurde eine Gerade erhalten (linearisierter Temperaturverlauf wie in Abb. 4-5), deren Steigung als korrigierte Heizrate zur Bestimmung der Aktivierungsenergien eingesetzt wurde. Linearisierung erfolgte nur in dem Temperaturbereich, in dem die betrachteten Prozesse abliefen.

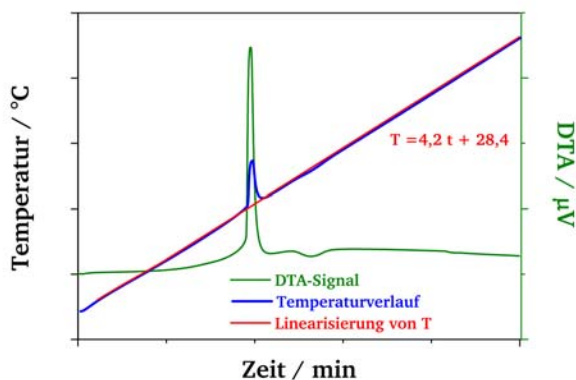


Abb. 4-5: Temperatur- und DTA-Verlauf einer sich erhitzenden Probe von Silber(I,III)oxid unter Wasserstoff mit und ohne Linearisierung. Die aufgeprägte Heizrate war $4,0 \text{ K min}^{-1}$, der tatsächliche Wert ist $4,2 \text{ K min}^{-1}$. Die Einwaage betrug 5 mg, der Volumenstrom 100 mL min^{-1} ($\varphi_{\text{H}_2} = 10 \text{ \% (L L}^{-1}\text{)}$).

4.3 DRIFT-Spektroskopie

4.3.1 Aufbau der Anlage

Für die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Versuche wurde eine bereits bestehende und von KRAUß ausführlich beschriebene Apparatur zur Vermessung pulverförmiger heterogener Katalysatoren mittels Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie (DRIFT-Spektroskopie) verwendet [KRA-00]. Die verwendete Messapparatur besteht aus einem FTIR-Spektrometer FTS 175 C der Firma BIO-RAD, das über einen Computer angesteuert wird. Der IR-Strahl wird über einen Spiegel aus dem Spektrometer in einen externen Probenraum gelenkt, in dem sich ein spezielles Spiegelsystem zur Aufnahme der DRIFT-Spektren befindet. In dieses PRAYING-MANTIS-System (Deutsch: Gottesanbeterin) der Firma HARRICK ist als Herzstück dieses Versuchsaufbaus eine am ERNST-BERL-INSTITUT FÜR TECHNISCHE UND MAKROMOLEKULARE CHEMIE der TU DARMSTADT (Arbeitskreis von PROF. VOGEL) entwickelte und patentierte Reaktormesszelle eingebettet, welche die Probe und die Referenz gemeinsam enthält und in der Reaktionen unter definierten Bedingungen (Atmosphäre und Temperatur) durchgeführt werden können. Unter dem Probenhalter befinden sich im Sockel der Zelle zwei Heizpatronen, die über einen Regler eine genaue Temperatureinstellung des Katalysators ermöglichen. Das Reaktionsgas wird über einen Anschluss am Boden der Reaktionskammer zugeführt und über einen zweiten Anschluss im Sockel der Zelle abgeführt, so dass es durch die Katalysator- und die Referenzschüttung strömt. Eine ausführliche Beschreibung der Reaktormesszelle mit Zeichnungen findet sich in der Arbeit von KRAUß [KRA-00]. Vergleiche auch Abb. 4-15. Da sich Katalysatorprobe und Referenz gemeinsam in der Reaktormesszelle befinden, können sie abwechselnd in den Fokus des IR-Strahls positioniert werden, wodurch ein Quasi-Zweistrahls-Verfahren zur Vermessung der Katalysatoren ermöglicht wird [DRO-99a, DRO-99b, DRO-00]. Dadurch ist es auch möglich, Hintergrundspektren direkt unter Reaktionsbedingungen aufzunehmen. So können Absorptionsbanden der Gasphase und Absorptionsbanden, die durch eventuelle Beläge auf den Fenstern hervorgerufen werden, eliminiert werden. Das Spektrometer und der externe Probenraum werden mit kalt verdampftem Stickstoff ($> 200 \text{ L h}^{-1}$) gespült, um Wasser und Kohlendioxid aus dem Strahlengang zu verdrängen und entsprechende Banden aus den Spektren zu eliminieren. So erhält man Spektren, die ausschließlich die Absorptionen des Katalysators und eventuell vorhandener Adsorbate zeigen. Durch die geschilderten

Eigenschaften eignet sich die Apparatur besonders für In-Situ-Untersuchungen. Der Versuchsaufbau wurde in der vorliegenden Arbeit modifiziert und ergänzt. Besonders zu nennen ist die Installation eines Pyrometers zur berührungslosen Temperaturmessung in der Reaktormesszelle (siehe dazu Kap. 4.4). Weitere wichtige Veränderungen sind der Einbau eines Stellmotors und andere Maßnahmen zur Automatisierung der Anlage sowie Umbauten an der Gasversorgung und Einrichtung einer Kühlung der Reaktormesszelle. Abb. 4-6 zeigt schematisch den Aufbau der Anlage, in Abb. 4-7 wird das Fließbild der Anlage gezeigt.

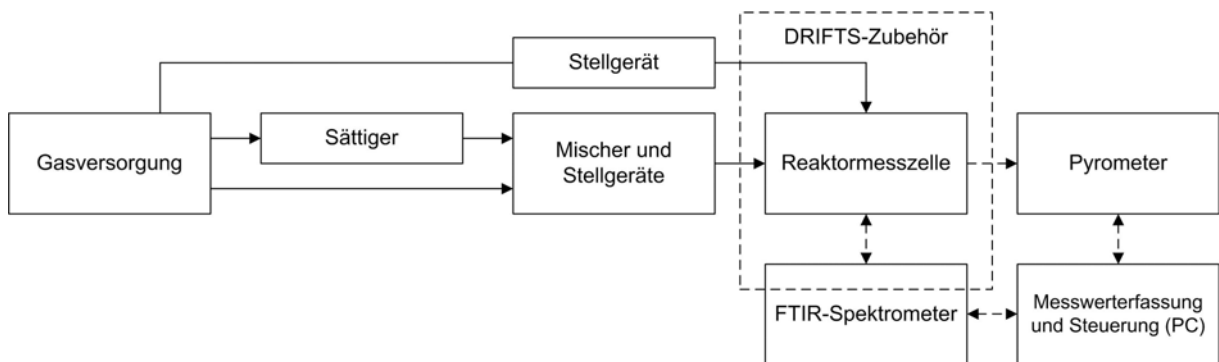


Abb. 4-6: Das Blockschema der Anlage für die DRIFT-Spektroskopie. Die wichtigsten Veränderungen sind der Einbau einer Umgehung mit Stellgerät (oberste Leitung) und der Anschluss des Pyrometers.

Die Gasversorgung der DRIFTS-Zelle stellt Stickstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Ethylen und Propylen zur Verfügung. Darüber hinaus können als zusätzliche, variable Gaskomponenten beispielsweise NO, NO₂ und CO zugeführt werden. Zudem stehen an der Anlage zweistufige Sättigersysteme zu Verfügung, durch die ein Trägergas mit Flüssigkeit beladen werden kann. Die Dosierung der einzelnen Gaskomponenten erfolgt mit Hilfe von thermischen Massedurchflussreglern.

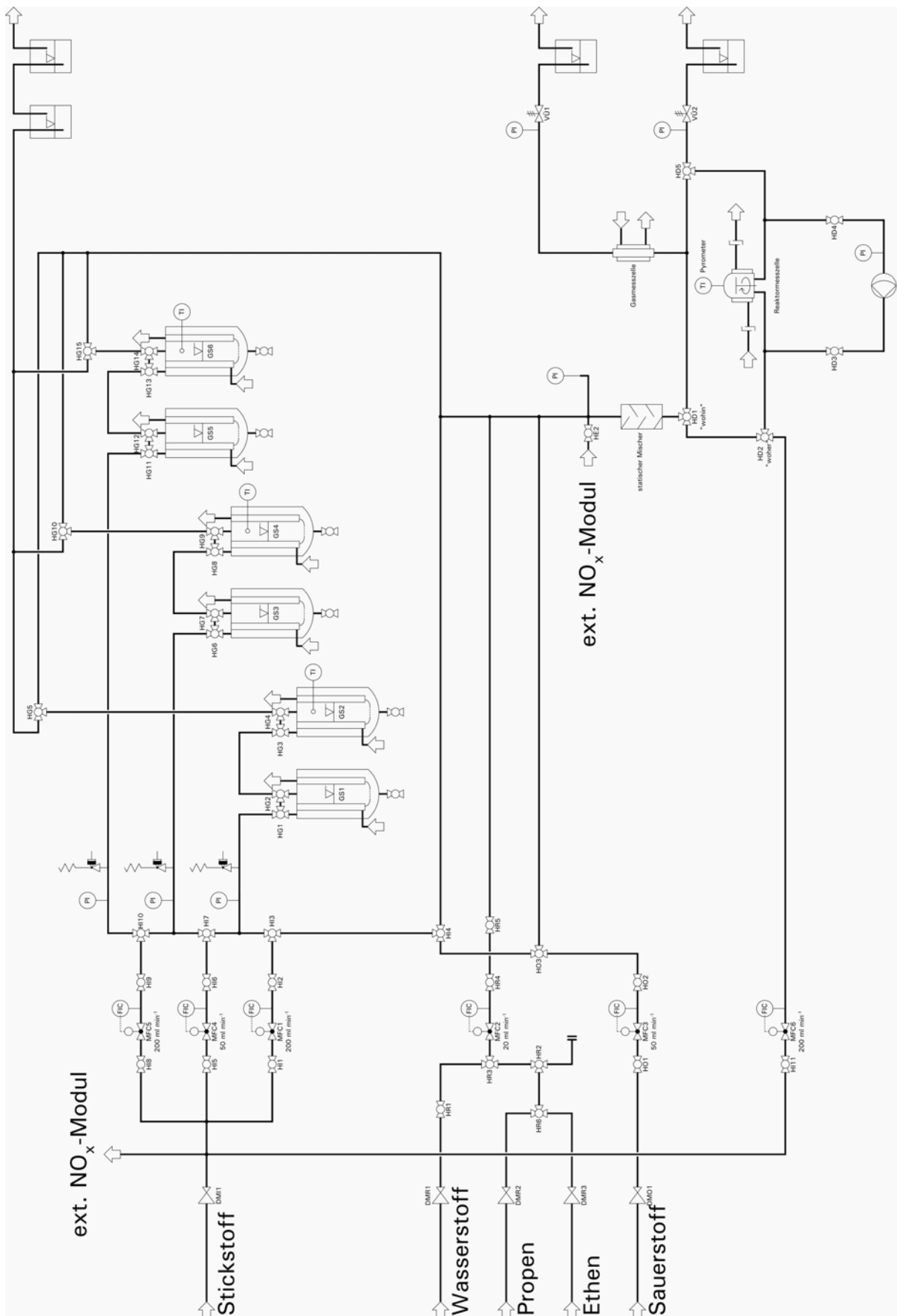


Abb. 4-7: Das Verfahrensfließbild der Anlage für die DRIFT-Spektroskopie.

4.3.2 Umbauten der Gasversorgung

4.3.2.1 Einbau einer Umgehung

Die durch die hohe Verweilzeit bedingte lange Spülzeit der Gasversorgung und Reaktormesszelle konnte durch Umbauten an der Gasversorgung der DRIFTS-Apparatur deutlich verringert werden. Über eine Umgehung wird Inertgas direkt an die Reaktormesszelle geleitet, ein Paar Drei-Wege-Hähne direkt vor dem Eintritt der Gasversorgung in die Zelle ermöglicht ein rasches Umschalten von Inert- auf Reaktionsgas und umgekehrt. Dadurch werden Konzentrationssprünge der Reaktionsgase ermöglicht.

4.3.2.2 Druckbereich

Die Apparatur wurde für Experimente unter Normaldruck konstruiert und bislang ausschließlich unter solchen Bedingungen betrieben. Ein Drucktest ergab, dass die aus Zinkselenid (ZnSe) gefertigten Zellenfenster einen Druck bis zu 12 barg aushalten. Damit ist ein Betrieb der Apparatur bei leicht erhöhtem Druck denkbar. Zu diesem Zweck wurden Überströmventile in die Apparatur eingesetzt, die abhängig von ihrer Einstellung ein Arbeiten bei einem absoluten Druck von bis zu 3 barg ermöglichen. Erste Versuche zeigten jedoch Probleme mit Druckstößen auf, wodurch die Katalysatorschüttung verwirbelt wurde.

4.3.3 Automatisierung

Bislang war die DRIFTS-Anlage halbautomatisiert betrieben worden. Zahlreiche manuelle Eingriffe waren notwendig, um Programmschritte wie Drehen des Probenhalters und Start der Spektrenaufnahme durchzuführen. Erst mehrere Modifikationen ermöglichten die komplette Automatisierung der Anlage. Die wichtigste ist der Einbau eines Stellmotors und die Einrichtung einer automatischen Nachfüllung des flüssigen Stickstoffs zur Kühlung des MCT-Detektors. Auf diese Veränderungen wird im Folgenden eingegangen.

4.3.3.1 Stellmotor

Die Untersuchung der Katalysatoren erfolgt mittels Quasi-Zweistrahls-Verfahren durch abwechselnde Positionierung von Probe und Referenz im IR-Strahl des Spektrometers. Diese Positionierung erfolgte bisher manuell durch Drehung eines auf einer Welle angebrachten Handrades, das über ein Getriebe den Halter mit Probe und Referenz antrieb. Die genaue

Einstellung der Position erfolgte dabei über ein Lichtschrankensignal.

Ein Stellmotor ermöglicht nun das schnelle Umschalten zwischen Probe und Referenz sowie ein exaktes Positionieren im Fokus des IR-Strahls. Durch ein in der Programmierung des Stellmotorsteuerung festgelegtes sanftes Beschleunigen und Abbremsen des Motors wird sichergestellt, dass die Schüttung der pulverförmigen Proben nicht durch ruckartige Bewegungen verändert wird. Bedienfehler, die beim manuellen Wechsel zwischen Probe und Referenz häufig auftreten, werden so vermieden und die Reproduzierbarkeit der Spektren wird erhöht. Zudem verfügt die Steuerung des Stellmotors über einen externen Eingang, auf den ein vom Spektrometer gesandtes Signal aufgegeben werden kann, das nach Beendigung der Aufnahme eines Spektrums ein automatisches Drehen des Motors auslöst.

Bei dem verwendeten Motor handelt es sich um den Miniatur-Schrittmotor MS-26 der Firma NANOTEC GMBH mit einer maximalen Stromaufnahme von 1,7 A und einem Haltemoment von 26 N cm. Die hohe Leistung des Motors ermöglicht einen Betrieb auch unter erhöhter Temperatur in der Messzelle, bei der – bedingt durch thermische Ausdehnung des Materials – verstärkter Reibungswiderstand an der Welle zu überwinden ist. Die Schrittweite von $1,8^\circ$ wurde in der Programmierung der Ansteuerung noch einmal geachtet.

4.3.3.2 Stickstoffnachfüllung

Der MCT-Detektor, mit dem die Messungen in Diffuser Reflexion durchgeführt werden, verfügt über ein eigenes Dewar-Gefäß zur Aufnahme von ca. 150 mL flüssigem Stickstoff, mit dem das Detektor-Element auf seine Betriebstemperatur von 77 K gekühlt wird. Wenn der Stickstoff-Stand in dem Dewar-Gefäß unter einen gewissen Pegel fällt, liefert der Detektor kein Signal mehr, so dass keine Spektren mehr aufgenommen werden können. Daher wurde es notwendig, bei Abwesenheit eines Operators in regelmäßigen Abständen automatisch flüssigen Stickstoff aus einem Vorratsgefäß in den DEWAR-Behälter des Detektors zu fördern. Dazu wurden eine per Thermoelement gesteuerte und eine zeitgesteuerte Nachfüllung installiert.

Temperaturgesteuerte Nachfüllung

Im DEWAR-Behälter wurden zwei Thermoelemente in verschiedenen Höhen zur Messung der Grenzwerte des Füllstandes installiert (siehe Abb. 4-8).

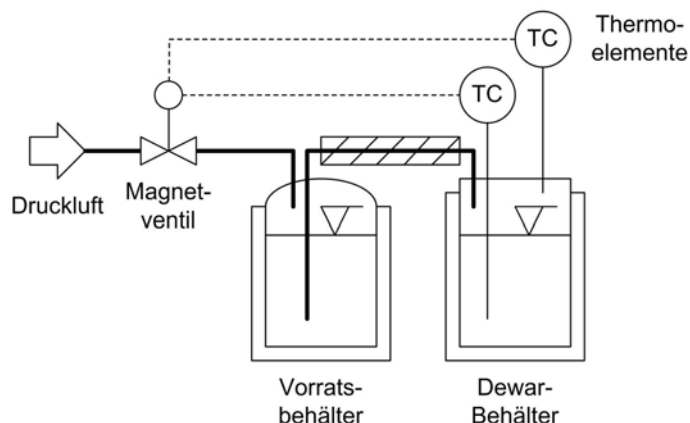


Abb. 4-8: Das Fließschema der automatischen Stickstoff-Nachfüllung für den MCT-Detektor.

Sobald im Laufe des Messprogramms der Pegel durch Verdampfung des Stickstoffs unter den unteren Thermofühler sinkt, öffnet ein Ventil, über das Druckluft in den Vorratsbehälter geleitet wird. Diese drückt dann flüssigen Stickstoff durch ein Steigrohr und eine isolierte Zuleitung in das DEWAR-Gefäß des Detektors. Sobald der Pegel das zweite, oberhalb angebrachte Thermoelement erreicht, schließt das Druckluftventil wieder. Bei Unterschreiten des unteren Thermofühlers durch Verdampfen des Stickstoffs wiederholt sich die beschriebene Aktion. Abb. 4-8 zeigt das Fließschema der beschriebenen Nachfüllung.

Zeitgesteuerte Nachfüllung

Alternativ zur per Thermoelement gesteuerten Nachfüllung wurde eine Zeitsteuerung eingerichtet, bei der eine Wartezeit (in Minuten) und eine Füllzeit (in Sekunden) einzugeben sind. Diese Art der Nachfüllung erwies sich als vorteilhaft bei automatisierten simultanen Messungen, wie sie in Kap. 5.4 beschrieben sind. Ein Befüllen des Detektor-DEWARS während einer Spektrenaufnahme hat Einfluss auf diese; die Zeitsteuerung konnte also an das Messprogramm mit seinen Schleifen angepasst werden.

4.3.3.3 Hard- und Software

Für die Automatisierung der Anlage war neben den oben genannten Umbauten ein Austausch des veralteten Messrechners gegen ein aktuelles Computersystem mit einer neuen Version der Spektrometer-Software (DIGILAB Win-IR Pro 3.4.2.025) erforderlich. Win-IR Pro lässt sich über eine Integrierte Entwicklungsumgebung (Englisch: Integrated Development Environment, IDE) ansprechen.

Tab. 4-3: Auflistung aller Befehle und Parameter mit ihren Bedeutungen und möglichen Werten zur Programmierung einer Messabfolge an der DRIFTS-Anlage.

Befehl	Bedeutung	Parameter	Bedeutung	Wert (Bsp.)
		wait	Globaler Parameter für alle 60 Kommandos; gibt die Gesamtdauer des Ablaufs der Befehlszeile in Sekunden an	
L	Laden einer Parameterdatei	file	Name der Win-IR-Parameterdatei, Typ .clm	C:\name.clm
R	Drehen des Proben Tellers	focus	prüft die Stellung des Proben Tellers	sample reference
W	Schleife	id	dient der Verschachtelung von Schleifen	1
		count	Wiederholung der Schleife	10
		-	zeigt das Ende der Schleife an	
B	Aufnahme eines Hintergrundspektrums	scans	Anzahl der zu akkumulierenden Scans	1000
		resolution	Auflösung des Spektrums	8
S	Aufnahme eines Spektrums	scans	s.o.	
		resolution	s.o.	

Es wurde eine IDE eingerichtet, mit deren Hilfe alle notwendigen Programme in einem gemeinsamen Ablauf angesprochen und ausgeführt werden können. In dieser IDE wurde ein Steuerungsprogramm geschrieben, welches alle notwendigen Parameter als Textdatei (sog. Skript) einliest und in einen Messablauf umsetzt. Die Textdatei wird dabei Zeile für Zeile und jede Zeile Zeichen für Zeichen ausgelesen und abgearbeitet. Das erstes Zeichen der Zeile enthält den vom Spektrometer auszuführenden Befehl. Durch Kommata (ohne Leerzeichen!) abgetrennt folgen dann die zum Befehl gehörigen Parameter und nach einem Gleichheitszeichen (ohne Leerzeichen) deren Werte. Tab. 4-3 enthält alle Befehle, Parameter und möglichen Werte zur Steuerung der DRIFTS-Anlage.

In Abb. 4-9 findet man beispielhaft eine Textdatei, wie sie zur Aufnahme von DRIFT-Spektren angewendet wurde.

```
L,file=D:\absorption.clm
R,wait=10,focus=reference
B,wait=600,scans=1000
W,id=1,count=7
B,wait=60,scans=100
R,wait=10,focus=sample
S,wait=520,scans=100
R,wait=10,focus=reference
W,id=1
B,wait=600,scans=1000
```

Abb. 4-9: Beispiel einer Textdatei, wie sie zur automatisierten Aufnahme von DRIFT-Spektren in das Steuerungsprogramm der integrierten Entwicklungsumgebung eingelesen werden kann.

In der ersten Zeile wird die Parameterdatei „absorption.clm“ in Win-IR geladen, welche die Auflösung und Zahl der zu akkumulierenden Scans für die Spektrenaufnahme vorgibt. Die eingetragenen Werte gelten für den gesamten Programmablauf, sofern nicht in den einzelnen Zeilen andere Werte definiert sind, die dann aber nicht in die Parameterdatei übernommen werden. Der Befehl in der nächsten Zeile dreht den Probenhalter auf die Referenz („focus=reference“), falls er nicht schon dort steht. Nach insgesamt 10 Sekunden („wait=10“) wird die nächste Zeile aufgerufen. Dort wird ein Hintergrundspektrum mit 1000 Scans aufgenommen. Nach 10 Minuten wird dann die vierte Zeile abgearbeitet. Dort beginnt eine Schleife, die insgesamt sieben Mal („count=7“) durchlaufen wird. Der Parameter „id=1“ gibt an, dass es sich um die äußerste Schleife handelt. Von dieser Schleife werden die nächsten vier Zeilen eingeschlossen, was durch Zeile 9 angezeigt wird. Es wird ein Hintergrund aufgenommen, dann auf die Probe gedreht und dort ein Spektrum aufgenommen. Dann wird wieder auf die Referenz gedreht. Ein Schleifendurchlauf dauert insgesamt 600 Sekunden, alle Durchläufe zusammen benötigen also eine halbe Stunde. Nach dem letzten Durchlaufen der Schleife wird noch ein Hintergrundspektrum aufgenommen. Danach ist der Messablauf beendet.

Das auf die IDE aufgesetzte Steuerungsprogramm schreibt alle Vorgänge, die durch die Textdatei ausgelöst werden, zusammen mit einem Zeitstempel in eine weitere Textdatei („drifts.log“). Die folgende Abbildung (Abb. 4-10) zeigt ein solches Beispiel.

09:44:49	Program started
09:44:50	Load D:\absorption.clm
09:45:00	Rotated to Reference
09:45:10	Acquiring Background
09:55:10	Acquiring Background
09:56:10	Rotated to Sample
09:56:20	Acquiring Spectrum
10:05:00	Rotated to Reference
10:05:10	Acquiring Background
10:06:10	Rotated to Sample
10:06:20	Acquiring Spectrum
10:15:00	Rotated to Reference
10:15:10	Acquiring Background
10:16:10	Rotated to Sample
10:16:20	Acquiring Spectrum
10:25:00	Rotated to Reference
10:25:10	Acquiring Background
10:26:10	Program completed

Abb. 4-10: Beispiel einer Textdatei („drifts.log“), in welcher der Ablauf des oben aufgeführten Textprogramms mitgeschrieben wurde.

Mit dieser Automatisierung ist ein Betrieb der Anlage weitestgehend ohne manuelle Eingriffe möglich. Eine automatisierte Steuerung der Gasversorgung konnte noch nicht realisiert werden und steht noch aus. Dennoch reduziert die Automatisierung die durch manuelle Eingriffe verursachten Fehler und erhöht die Reproduzierbarkeit der Messungen. Weiter ist der selbstständige Betrieb der Anlage auch über längere Zeiträume hinweg gewährleistet, z. B. für transiente Versuche mit kleinen Heizraten oder bei Untersuchungen des Desaktivierungsverhaltens von Heterogenen Katalysatoren, das oft im Bereich mehrerer Tage liegt.

4.3.4 Durchführung der Messungen

Für die Untersuchung der Silberoxide Ag_2O und AgO , die erst unterhalb von 700 cm^{-1} absorbieren, stand kein geeigneter Detektor zur Verfügung. Silbercarbonat hingegen besitzt zahlreiche Banden im infraroten Spektralbereich zwischen 4000 und 700 cm^{-1} , die eine spektroskopische Untersuchung mittels DRIFTS ermöglichen (siehe Abb. 4-11).

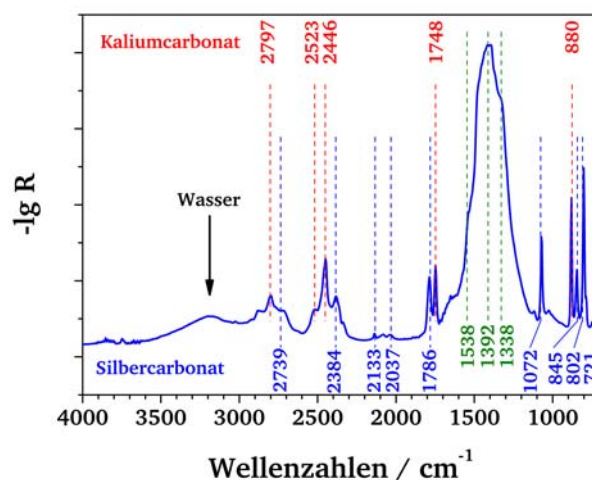


Abb. 4-11: DRIFT-Spektrum einer Silbercarbonat-Probe (5 % (g g^{-1}) in KBr) mit Angabe der Wellenzahlen der stärksten Banden von Silbercarbonat (blau) und Kaliumcarbonat (rot). Die breite Bande bei 1400-1500 cm^{-1} (grün) ist eine Überlagerung beider Carbonate. Die Bande bei 3200 cm^{-1} wird durch Wasser hervorgerufen und verschwindet ab 100 °C.

Tab. 4-4: Die Wellenzahlen der Peaks im oben gezeigten DRIFT-Spektrum der untersuchten Probe (in cm^{-1}) mit Normalmoden, eingeteilt in sichtbare Gruppen.

Peaks (cm^{-1})							
Ag_2CO_3	2739w	2384m	2037w	1786s	1072s (ν_1)	802s (ν_2)	721s (ν_4)
	2874w		2079w	($\nu_1 + \nu_4$)		845s (ν_2)	
			2133w				
Über- lagerungen				1338ss (ν_3)			
				1392ss			
				1538sh			
K_2CO_3	2797m	2446s		1748s		880s	
		2523sh					
sonstiges	3198 (H_2O)	2338 (CO_2)					
		2365 (CO_2)					

ss = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter

Die meisten und intensivsten Banden lassen sich Silbercarbonat zuordnen, einige andere Banden werden von Kaliumcarbonat hervorgerufen (vgl. Kap 4.3.4). In Tab. 4-4 sind die sichtbaren Peaks von Silbercarbonat mit ihren Normalmoden aufgelistet.

Die Versuche wurden analog zu den oben vorgestellten TG/DTA-Messungen durchgeführt (vgl. Kap. 4.2.2): das Silbercarbonat wurde einem Temperaturprogramm unterworfen (Aufheizen mit konstanter Heizrate β) und dabei mit Stickstoff, Wasserstoff, Ethylen oder

Propylen behandelt. Es wurden während der Temperaturrampen fortlaufend DRIFT-Spektren aufgenommen. Für kleine Heizraten (1, 1,5 und 2 K min⁻¹) wurde eine der Gesamtdauer der Messung entsprechende Anzahl von 15minütigen Schleifen gefahren, in denen zuerst ein Hintergrundspektrum (900 Scans) und dann vier Probenspektren (ebenfalls zu je 900 Scans) aufgenommen wurden. Die Zeit für eine Schleife bei größeren Raten (3, 5 und 10 K min⁻¹) betrug 10 min, wobei dem Hintergrundspektrum (280 Scans) neun Probenspektren (zu auch je 280 Scans) folgten (Skripte siehe Anhang, Kap. 9.7).

Um die für die DRIFTS zweckmäßige Verdünnung herzustellen (vgl. Kap. 3.3.2.1), und um ein Sintern der vollständig reduzierten Probe zu verhindern und die Probenschüttung formstabil zu halten, wurde das Silbercarbonat in einer Verreibung mit Kaliumbromid (Anteil des Ag₂CO₃: 5 % (g g⁻¹)) eingesetzt. Tab. 4-5 gibt einen Überblick über alle Versuchsparameter.

Tab. 4-5: Die Versuchsbedingungen für die DRIFTS-Messungen.

Parameter	Wert
Probeneinwaage	200 mg (Verreibung von 5 % (g g ⁻¹) Ag ₂ CO ₃ in KBr)
Referenz	Kaliumbromid
Reaktionsgase	N ₂ , H ₂ , Ethylen, Propylen
Volumenanteil des Reaktionsgases	10 % (L L ⁻¹)
Gesamtvolumenstrom	100 mL min ⁻¹
Gasdruck	1 bar (absolut)
Heizraten	1, 1,5, 2, 3, 5, 10 K min ⁻¹

Durch die Vermischung des Silbercarbonats mit Kaliumbromid wurde die Probe zwar mit Spuren von Kaliumcarbonat verunreinigt, dessen Banden nach vollständiger Reduktion des Silbercarbonats im Spektrum sichtbar blieben. Für die vorliegenden Versuche erwies sich diese Verunreinigung dennoch nicht als nachteilig, da beide Carbonate unterschiedliche charakteristische Banden zeigen, die sich jeweils für die Auswertung heranziehen lassen. Ob auch Silberbromid entsteht, war für die spektroskopischen Untersuchungen nicht von Bedeutung, da Silberbromid im betrachteten Spektralbereich praktisch transparent ist – es wird in der IR-Spektroskopie sogar als Fenstermaterial eingesetzt (im Bereich von 20.000 bis 300 cm⁻¹).

Ein für die thermische Zersetzung von Silbercarbonat unter Stickstoff aufgezeichneter Satz von DRIFT-Spektren ist in Abb. 4-12 gezeigt.

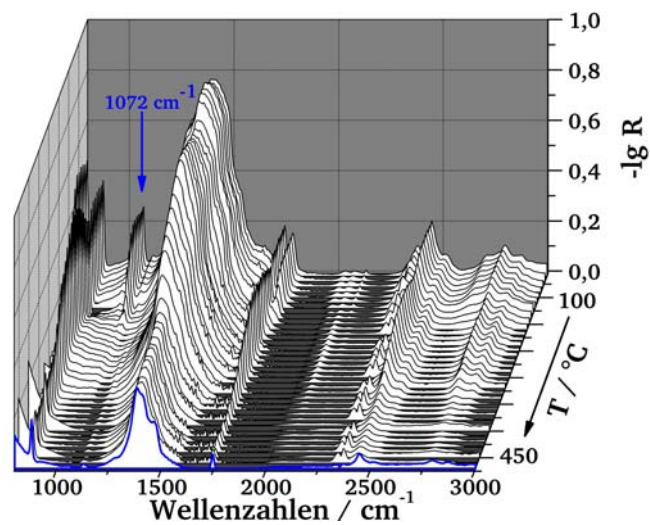


Abb. 4-12: Simultan während der thermischen Zersetzung unter Stickstoff aufgenommene DRIFT-Spektren von Silbercarbonat im Temperaturbereich von 75 bis 475 °C ($\beta = 1 \text{ K min}^{-1}$). Das zuletzt aufgenommene Spektrum zeigt reine Kaliumcarbonat-Banden (blau).

Die Veränderung der Spektren wurde durch Auftragung von Peakhöhe gegen Temperatur (als Funktion der Zeit) betrachtet, was zu sigmoidalen Abklingkurven (ähnlich einem Thermogramm) führte. Das Verhalten von Silbercarbonat wird im Folgenden stets anhand des Peaks bei 1072 cm^{-1} betrachtet, der – wie man hier sieht – eine gute Quantifizierung ermöglicht [KEA-66]; alle anderen Silbercarbonat-Peaks zeigen ein identisches Verhalten.

4.4 Berührungslose Temperaturmessung

4.4.1 Sensor

Um eine in-situ Temperaturmessung von Katalysatorproben zu ermöglichen, wurde die in Kapitel 4.3 beschriebene Anlage durch den Einbau eines berührungslosen Temperatursensors erweitert. Der in der vorliegenden Arbeit benutzte Sensor ist ein stationäres Niedertemperatur-Breitbandpyrometer der Firma RAYTEK GmbH (Thermalert SX, Modell DDJTXSLTCF1L2). Abb. 4-13 zeigt den Sensor, seine wichtigsten technischen Daten sind in Tab. 4-6 aufgelistet.



Abb. 4-13: Der RAYTEK Thermalert SX Sensor.

Tab. 4-6: Die technischen Daten des Pyrometers RAYTEK Thermalert SX [RAY-02].

Parameter	Wert
Temperaturbereich	-18 – 500 °C
Spektralbereich	8 – 14 μm 1250 – 714 cm^{-1}
Umgebungstemperatur	0 – 50 °C
Genauigkeit	$\pm 1,0$ % vom Messwert (mindestens $\pm 1,4$ °C)
Reproduzierbarkeit	$\pm 0,5$ % vom Messwert (mindestens $\pm 0,7$ °C)
Detektor	Thermosäule
Ansprechzeit	165 ms
Auflösung	0,1 K
Emissionsgrad	0,1 – 1,0
Ausgang	4 – 20 mA

4.4.2 Gesichtsfeld des Sensors

Um ausschließlich die Temperatur der Probe zu vermessen, und nicht etwa die des Probenhalters, ist eine exakte Ausrichtung des Sensors auf das Messobjekt notwendig. Dazu muss man sein Gesichtsfeld kennen, also die Größe des Messflecks bei dessen entsprechender Entfernung vom Sensor. Abb. 4-14 zeigt die Geometrie des Gesichtsfeldes.

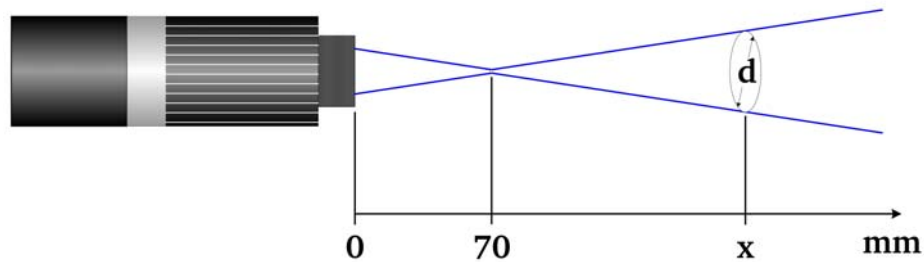


Abb. 4-14: Das Gesichtsfeld des Raytek Thermalert SX. Der Brennpunkt liegt in 70 mm Entfernung und hat einen Durchmesser von 1,5 mm.

Der Fokus befindet sich in 70 mm Entfernung vom Gerät und hat einen Durchmesser von ca. 1,5 mm. Der Durchmesser der Geräteöffnung beträgt 23 mm. Durch Kenntnis dieser Größen lässt sich der Messfleck-Durchmesser d bei bekannter Entfernung x mit der folgenden Formel berechnen [RAY-02]:

$$d = 1,5 + \left[\frac{x}{70} \cdot (23 - 1,5) \right] \text{ mm.} \quad (\text{Gl. 4-1})$$

Zur genauen Ausrichtung der Mitte des Messflecks auf die Mitte des anvisierten Objekts verfügt der Sensor über einen Laser (rot, $\lambda = 670 \text{ nm}$).

4.4.3 Einbau des Sensors

Um den Sensor an die vorhandene Reaktormesszelle ankoppeln zu können, ist ein Adapter nötig, der sowohl exakt an die Geometrie des vorhandene Aufbaus (Reaktormesszelle mit Spiegelsystem, vgl. Kapitel 4.3) als auch an das Gesichtsfeld des Sensors angepasst ist. Als Adapter dient eine spezielle, in der Feinmechanik-Werkstatt des ERNST-BERL-INSTITUT FÜR TECHNISCHE UND MAKROMOLEKULARE CHEMIE der TU DARMSTADT angefertigte Halterung, in die der Sensor eingeschraubt wird und die selbst in die Reaktormesszelle eingeschraubt werden

kann. Durch diese Halterung wird sichergestellt, dass sich der Fokus des Sensors stets auf der zu vermessenden Probe befindet. Weiterhin ist die Linse des Sensors dadurch vor Staub, Rauch, Dunst und sonstigen Verunreinigungen geschützt. Zudem ist die Halterung mit einem Doppelmantel zur Thermostatisierung versehen, so dass der Sensor nicht von der auf 80 °C thermostatisierten Kuppel der Reaktormesszelle überhitzt wird. Ein von der Halterung in der Reaktormesszelle fixiertes Zinkselenid-Fenster trennt den Sensor von der Reaktionsgasatmosphäre innerhalb der Zelle. Die (maßstäbliche) Zeichnung in Abb. 4-15 zeigt die entsprechende Geometrie. Abb. 4-16 und Abb. 4-17 zeigen Fotos des angekoppelten und eingebauten Sensors.

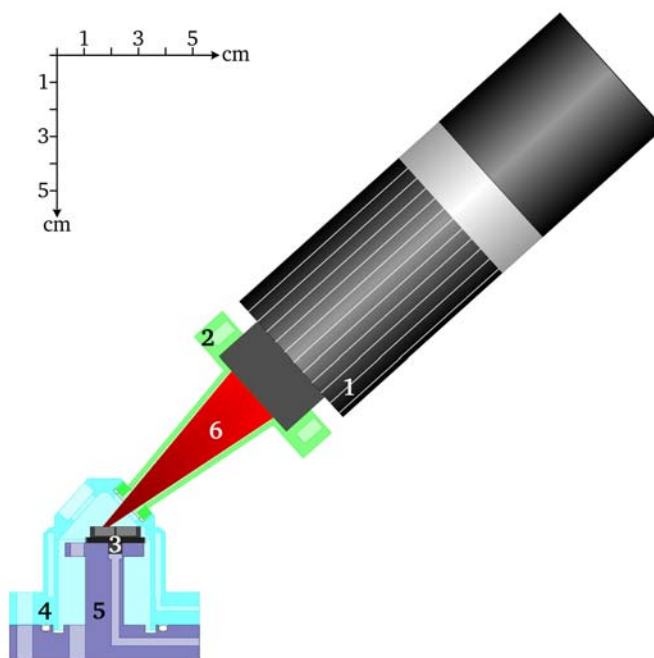


Abb. 4-15: Maßstäbliche Zeichnung des Anbaus des Pyrometers an die vorhandene Reaktormesszelle. Gezeigt sind der Sensor (1), der speziell gefertigte Adapter mit Kühlmantel (2, grün), der Probenhalter (3, schwarz) und die Reaktormesszelle bestehend aus Haube (4, hellblau) und Sockel (5, dunkelblau). Der abgetastete IR-Kegel (6, rot) zeigt, wie exakt der Adapter an die Geometrie des Gesichtsfeldes des Sensor angepasst ist. Nicht gezeigt sind die beiden Parabolspiegel, die sich direkt über der Zelle befinden und die äußeren Abmessungen des Adapters beschränken.



Abb. 4-16: Der an die Zellenhaube gekoppelten Sensor. In der Bildmitte erkennt man den Adapter mit den Schlauchanschlüssen, die eine Thermostatisierung des Adapters erlauben. Die Haube besitzt ebenfalls Anschlüsse zur Thermostatisierung.



Abb. 4-17: Der komplett eingebaute Sensor. Man erkennt die durch das Spiegelsystem (schwarz) bedingte enge Geometrie des gesamten Aufbaus.

4.4.4 Software

Das Gerät wird mit der Software DATATEMP® MULTIDROP Rev. 4.1.15 der Firma RAYTEK CORPORATION angesteuert und betrieben. Die Software ist grundsätzlich in der Lage, bis zu 15 Geräte parallel zu überwachen. In der vorliegenden Arbeit wurde ein einzelner Sensor verwendet. In der Konfiguration sind der COM-Port und das Protokoll zu definieren, über den der Sensor mit dem Messrechner kommuniziert. Da der Sensor über den sog. HART-Adapter an COM-Port 1 angeschlossen wird, muss das entsprechende Protokoll installiert werden. Eine einmal erzeugte Konfiguration kann auf dem Messrechner gespeichert werden. Außer der Proben temperatur wird über die Software die interne Temperatur des Sensors, die zur Kompensation der Umgebung dient, ausgelesen und angezeigt. Die Software bietet zahlreiche Optionen zur Einstellung des Sensors und zur Ausgabe der Daten sowohl auf dem Bildschirm als auch als Datei.

4.4.4.1 Einstellungen

Der wichtigste Parameter der berührungslosen Temperaturmessung ist der Emissionsgrad des zu messenden Materials. Eine flexible Einstellung des Emissionsgrades ermöglicht die Adaption des Gerätes an das jeweilige Messproblem. Zum einen lässt sich ein bekannter Emissionsgrad in der Software eingeben, so dass die (unbekannte) Temperatur der Probe angezeigt wird, zum anderen kann über die Software der Emissionsgrad einer Probe mit bekannter Temperatur bestimmt werden. Zur Prozessüberwachung können für die beobachtete Temperatur untere und obere Warn- und Alarmgrenzen definiert werden und die Anzeigen mit entsprechenden Farben unterlegt werden.

Wichtig für die korrekte Ausgabe der gemessenen Temperatur ist die Umgebungskompensation. Das Messobjekt gibt Infrarotstrahlung ab, die vom Gerät in eine Oberflächentemperatur umgerechnet wird. Da die Oberfläche gleichzeitig auch entsprechend dem Reflektionsgrad Umgebungsstrahlung aus dem Halbraum über dem Messobjekt in den Infrarot-Messkanal reflektiert, muss diese Strahlung kompensiert werden. Dazu muss die Temperatur des Halbraums bekannt sein. Es gibt zwei Möglichkeiten, diese Kompensationstemperatur einzubringen. Zum einen wird die *interne* Temperatur des Messkopfes als Kompensationstemperatur angenommen. Zum anderen kann eine *externe* Temperatur eingegeben werden, sofern diese konstant und bekannt ist.

Wird der optische Strahlengang des Sensors von einem Schutzfenster beeinflusst, so muss der Transmissionsgrad τ des Fensters in dem verwendeten Spektralbereich zur Kompensation der Verluste eingetragen werden. Da sich zwischen der zu vermessenden Probe und dem Sensor ein Fenster aus Zinkselenid befindet, das im Wellenzahlbereich von 700 bis 5000 cm^{-1} eine konstante Transmissivität von $\tau = 0,7$ besitzt, ist dieser Wert in der Software einzustellen [VDI-95, S.55].

4.4.4.2 Datenausgabe

Die Software bietet die Möglichkeit, die aufgenommenen Daten auf dem Bildschirm zu präsentieren. Dazu stehen verschiedene Anzeigeformate zur Verfügung. Standardmäßig wird die Ist-Temperatur der Probe als ständig aktualisierter Zahlenwert ausgegeben, während die zuletzt aufgenommenen Daten der Proben- und der internen Temperatur in einer Auftragung gegen die Zeit angezeigt werden. Damit kann beispielsweise auf bequeme Weise der Verlauf einer Temperaturrampe bzw. ein Abkühl- oder Einschwingverhalten verfolgt werden. Durch eine einstellbare Mittelwertzeit werden alle gemessenen Temperaturwerte über ein Zeitintervall gemittelt. Die Mittelwertzeit definiert das Zeitfenster und kann als ganzzahliges Vielfaches von 25 ms eingegeben werden.

Die aufgenommenen Daten können in einer Standard-ASCII-Textdatei (*.txt) abgespeichert werden, welche in übliche Tabellenkalkulationsprogramme eingelesen werden kann. Je nach verwendetem Programm kann ein bestimmter Datenseparator zwischen den Zahlenwerten zur Trennung der Spalten notwendig sein. Neben dem standardmäßigen Tabulatorzeichen werden noch Leerzeichen und Semikolon angeboten. Die so gespeicherten Daten können zusätzlich auf dem Bildschirm in Tabellenform angezeigt werden.

4.4.5 Bestimmung des Emissionsgrads

Da die vom Sensor angezeigte Temperatur abhängig vom Emissionsgrad der vermessenen Probe ist, dieser aber nur für wenige Stoffe tabelliert und außerdem temperaturabhängig ist, muss er für jede Probe neu bestimmt werden. Dazu wird eine Kalibrierung des Sensors gegen ein Thermoelement durchgeführt, und zwar unabhängig von den durchgeführten TP-Versuchsreihen. Für jede Heizrate $\beta = \Delta T / \Delta t$ wird die Temperatur der Kaliumbromid-Schüttung (Referenz) mit einem eingetauchten Thermoelement gemessen und gegen die Zeit aufgetragen (Abb. 4-18).

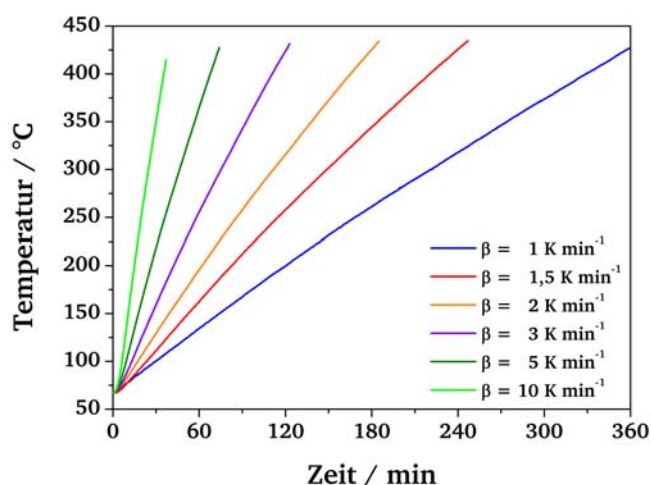


Abb. 4-18: Die mittels Thermoelement aufgezeichneten Temperaturrampen einer KBr-Schüttung bei verschiedenen Heizraten ($\beta = 1, 1,5, 2, 3, 5$ und 10 K min^{-1}).

Die Substanz, deren Emissionsgrad bestimmt werden soll, wird dann bei gleicher Heizrate mit dem Pyrometer (ohne Thermoelement) vermessen. Dabei wird der Emissionsgrad in der Gerätesoftware (MULTIDROP 4.1) so gewählt, dass der Sensor die gleiche *maximale* Temperatur anzeigt wie zuvor das Thermoelement. Die auf diese Weise bestimmten Emissionsgrade sind in Tab. 4-7 aufgelistet.

Tab. 4-7: Die Emissionsgrade von verschiedenen Substanzen.

Substanz	Emissionsgrad ε
Technischer Katalysator [ALT-81]	0,801
KBr	0,342
Verreibung (5 % (g g^{-1}) Ag_2CO_3 in KBr)	0,580

Die nachfolgende Abbildung zeigt die vom Thermoelement und die vom Pyrometer aufgezeichneten Temperaturrampen für eine Heizrate $\beta = 1 \text{ K min}^{-1}$ (fest eingestellter Emissionsgrad $\varepsilon = 0,342$).

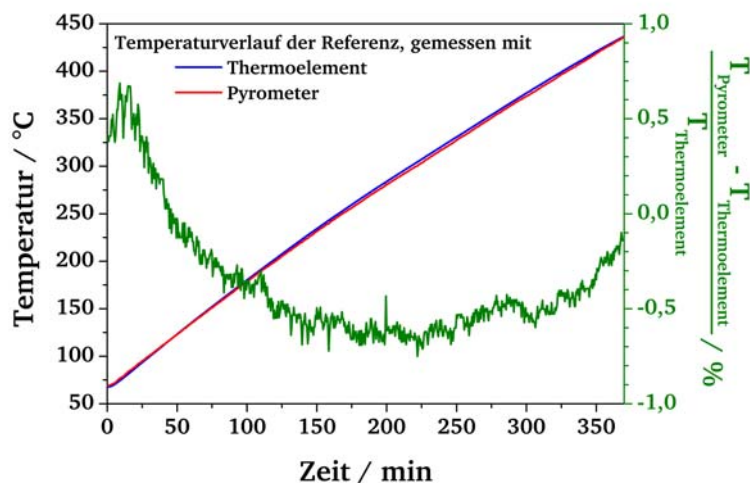


Abb. 4-19: Die mittels Thermoelement (blau) und Pyrometer ($\varepsilon = 0,342$, rot) aufgezeichneten Temperaturrampen einer KBr-Schüttung ($\beta = 1 \text{ K min}^{-1}$). Ebenfalls aufgetragen ist die prozentuale Abweichung des Pyrometer-Signals von der per Thermoelement bestimmten Temperatur (grün).

Die Temperaturrampen weichen nur geringfügig voneinander ab, die Veränderung des Emissionsgrades mit der Temperatur zeigt nur sehr geringe Auswirkungen. Die relative Abweichung der vom Pyrometer aufgezeichneten Temperatur beträgt maximal nur ca. 0,75 % von der zuvor berührt gemessenen Temperatur und liegt damit noch unterhalb des vom Hersteller angegebenen Fehlerwertes von $\pm 1 \text{ %}$ des Messwertes [RAY-02].

Für alle TP-Versuche wird angenommen, dass die Temperaturen in den Probeschüttungen identisch waren mit denen, die bei der Bestimmung des Emissionsgrades geherrscht hatten. Die mittels Thermoelement bestimmten Temperatur-/Zeitverläufe für Kaliumbromid wurden zur Transformation der TP-Messdaten von der Zeit- in die Temperaturebene herangezogen (siehe Abb. 4-18).

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Untersuchungen mittels Transienter Methoden

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse vorgestellt, die bei der Temperatur-Programmierten-Reduktion (Englisch: Temperature-Programmed-Reduction, TPR) der Silberoxide Ag_2O und AgO mit Ethylen erhalten wurden. Die TPR liefert Daten zu den gasförmigen Reaktionsprodukten des untersuchten Reaktionsnetzes. Die Experimente sollen Aufschluss über die unterschiedlichen Oxidationsprodukte von Silber(I)oxid und Silber(I,III)oxid geben. Daher wird das Verhalten von Silbercarbonat hier nicht betrachtet. Die Messungen wurden mit der in Kap. 4.1 vorgestellten Apparatur durchgeführt.

5.1.1 TP-Reduktion von Silber(I)oxid mit Ethylen

Die Messungen sollen einen Überblick über das Produktspektrum der Reduktion von Silber(I)oxid mit Ethylen schaffen und damit Rückschlüsse auf die dabei ablaufenden Reaktionen und den Mechanismus ermöglichen. Die folgende Abbildung zeigt die Volumenanteile der Edukte und Produkte während der TP-Reduktion. Alle Auftragungen befinden sich im Anhang (Kap. 9.1.1).

Das Umsatzmaximum an Ethylen befindet sich bei $T_{\text{max}} = 177\text{ °C}$, oberhalb von ca. 200 °C bricht die Reaktion ab, da sich das vorhandene Silber(I)oxid verbraucht hat. Neben den Totaloxidationsprodukten Wasser und Kohlendioxid wird eine deutliche Menge an Ethylenoxid produziert, während überraschenderweise praktisch kein Sauerstoff freigesetzt wird. Die Bildung von Ethylenoxid setzt gegenüber der Totaloxidation verspätet ein.

Die Selektivität zum Ethylenoxid S_{EO} berechnet sich aus den Volumenanteilen von Ethylenoxid φ_{EO} und von Kohlendioxid φ_{CO_2} (unter Vernachlässigung der Volumenänderung) wie folgt:

$$S_{\text{EO}} = \frac{\varphi_{\text{EO}}}{\varphi_{\text{EO}} + \frac{1}{2} \varphi_{\text{CO}_2}}. \quad (\text{Gl. 5-1})$$

Die Auftragung der Selektivitäten S_{EO} und S_{CO_2} im Bereich des größten Umsatzes wird in Abb. 5-2 wiedergegeben.

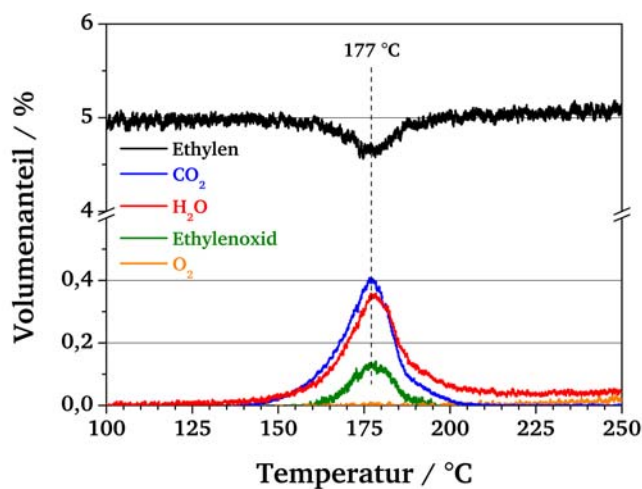


Abb. 5-1: Volumenanteile am Edukt Ethylen (schwarz) und den Produkten Ethylenoxid (grün), Kohlendioxid (blau) und Wasser (rot) sowie Sauerstoff (gelb) aus der TP-Reduktion von Silber(I)oxid. Einwaage: 20 mg, Volumenstrom: 20 mL min⁻¹ (STP), $\varphi_{O(C_2H_4)} = 5\%$ (L L⁻¹), $\beta = 2\text{ K min}^{-1}$.

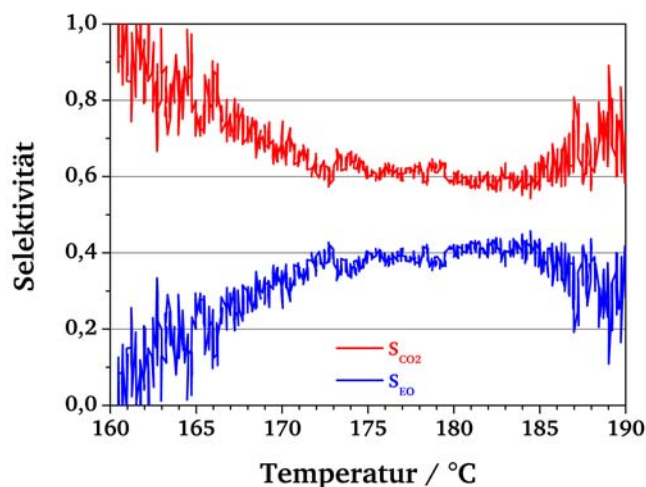


Abb. 5-2: Selektivität im Bereich von 160-190 °C für die Bildung von Ethylenoxid (S_{EO}) und Kohlendioxid (S_{CO_2}) bei der TP-Reduktion von Silber(I)oxid mit Ethylen. Einwaage: 20 mg, Volumenstrom: 20 mL min⁻¹ (STP), $\varphi_{O(C_2H_4)} = 5\%$ (L L⁻¹), $\beta = 2\text{ K min}^{-1}$.

Die Selektivität für die Partialoxidation S_{EO} steigt im betrachteten Temperaturbereich von etwa 20 % auf 40 %, während jene für die Totaloxidation S_{CO_2} entsprechend von ca. 80 % auf ca. 60 % fällt. Dazu entsprechend geben NAKAMORI ET AL. eine Selektivität von 37 % bezüglich des Ethylenoxid an; der Wert wurde allerdings nicht mittels TPR, sondern unter isothermen Bedingungen (410-430 °C) ermittelt [NAK-74]. Interessant ist, dass mit steigender Temperatur

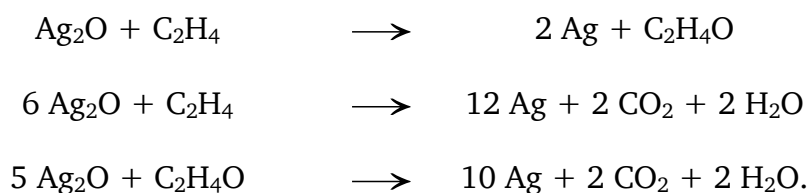
die Selektivität der Partialoxidation zu Ethylenoxid anwächst. Ihr größter Wert liegt dabei nicht bei der Temperatur des höchsten Umsatzes (177 °C), sondern etwa 8 K höher bei ca. 185 °C.

Man erkennt drei Bereiche, in denen ein jeweils unterschiedliches Verhalten der Probe vorliegt. Auffällig ist der annähernd lineare Anstieg der Selektivität bis ca. 173 °C. Daran anschließend zeigt sich ein Bereich mit mäßiger Steigerung der Selektivität (173-184 °C), der durch den Einfluss von Strukturänderungen auf die Selektivität zu erklären ist (Strukturselektivität, siehe Kap. 3.1.1.2). Der letzte Bereich ab etwa 184 °C zeigt wieder die Zunahme der Total- gegenüber der Partialoxidation.

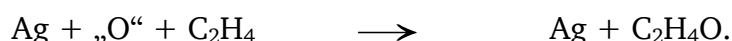
Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie wurde die Heizrate der TPR variiert ($\beta = 2, 5, 10, 15$ und 20 K min^{-1}) und nach Gl. 3-30 ausgewertet (Auftragung siehe Abb. 9-2). Die Aktivierungsenergie beträgt $E_a = 175 \text{ kJ mol}^{-1}$. Dieser Wert ist etwas größer als der von NAKAMORI ET AL. veröffentlichte (161 kJ mol^{-1}), die ihren Wert unter isothermen Bedingungen bestimmten [NAK-74].

5.1.1.1 Diskussion der TPR von Silber(I)oxid

Die folgenden Gleichungen geben einen Überblick über die am Silber(I)oxid ablaufenden Bruttoreaktionen; neben der Partialoxidation des Ethylens findet die Totaloxidation statt, die sowohl von Ethylen als auch von Ethylenoxid ausgehen kann:



Das gegenüber der Totaloxidation verspätete Einsetzen der Partialoxidation lässt darauf schließen, dass letztere durch eine Spezies begünstigt wird, die erst im Laufe der TP-Reduktion gebildet wird. Es handelt sich dabei um Silber⁰, das bekanntlich katalytisch auf die Bildung von Ethylenoxid wirkt:



Mit der Entstehung von Silber⁰ kann auch der Verlauf der Selektivität erklärt werden: da Silber einen katalytischen Einfluss auf die Partialoxidation ausübt, wird durch die Entstehung

von frisch reduziertem Silber die Bildung von Ethylenoxid gefördert; die Selektivität nimmt mit steigender Temperatur (= steigendem Silber⁰-Anteil in der Probe) stark zu. Später wird die für dieses Szenario maximale Selektivität erreicht, um abschließend – vielleicht aufgrund Zurückdrängung durch höhere Temperatur oder durch Verbrauch der selektiven Sauerstoffspezies – wieder abklingen.

5.1.2 TP-Reduktion von Silber(I,III)oxid mit Ethylen

Es wird das Produktspektrum der Reduktion von Silber(I,III)oxid mit Ethylen betrachtet (alle Messungen siehe Anhang, Kap. 9.1.2). Daraus und aus dem Vergleich mit dem Produktspektrum für Silber(I)oxid sollen Rückschlüsse auf die entsprechenden Reaktionen gezogen werden (siehe Abb. 5-3).

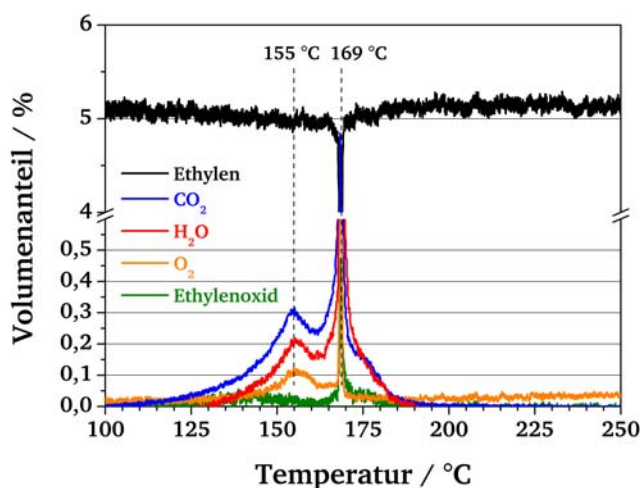


Abb. 5-3: Volumenanteile am Edukt Ethylen (schwarz) und den Produkten Ethylenoxid (grün), Kohlendioxid (blau) und Wasser (rot) sowie Sauerstoff (gelb) aus der TP-Reduktion von Silber(I,III)oxid. Einwaage: 20 mg, Volumenstrom: 20 mL min⁻¹ (STP), $\varphi_{O(C_2H_4)} = 5\%$ (L L⁻¹), $\beta = 2\text{ K min}^{-1}$.

Dieses Produktspektrum unterscheidet sich deutlich von dem des Silber(I)oxids, es zeigt zwei Schritte mit Umsatzmaxima bei 155 °C und 169 °C. Im ersten Schritt wird neben CO₂ und H₂O relativ viel Sauerstoff frei, aber praktisch kein Ethylenoxid gebildet. Mit dem Übergang zum zweiten Schritt verändert sich dieses Verhältnis. Die Menge an freigesetztem Sauerstoff nimmt deutlich ab, während viel Ethylenoxid entsteht. Zudem steigt der Umsatz an Ethylen erheblich an, wie ein Peak bei 169 °C anzeigt.

Ein interessantes Bild entwickelt die Betrachtung der Selektivitäten S_{EO} und S_{CO_2} im Bereich der größten Umsätze (siehe Abb. 5-4).

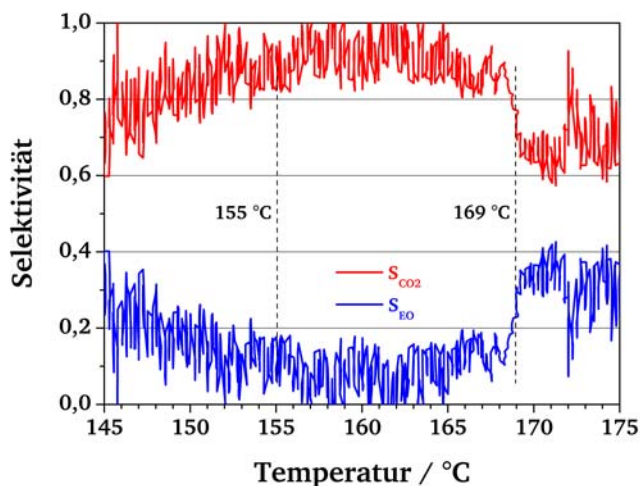


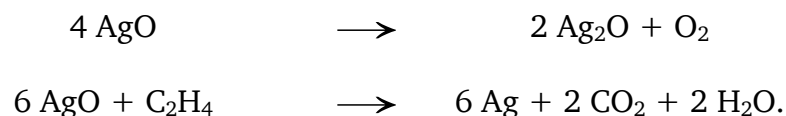
Abb. 5-4: Selektivitäten für die Bildung von Ethylenoxid (S_{EO}) und Kohlendioxid (S_{CO_2}) bei der TP-Reduktion von Silber(I,III)oxid mit Ethylen. Einwaage: 20 mg, Volumenstrom: 20 mL min⁻¹ (STP), $\varphi_{O(C_2H_4)} = 5\%$ (L L⁻¹), $\beta = 2$ K min⁻¹.

Während des ersten Prozesses (bis ca. 169 °C) liegt die Selektivität zum Ethylenoxid S_{EO} im Bereich deutlich unterhalb von 20 %. Die Selektivität in Richtung Totaloxidation S_{CO_2} ist entsprechend hoch. Erst kurz nach dem Umsatzmaximum bei 169 °C steigt die Selektivität für die Partialoxidation fast sprunghaft auf einen Wert von knapp 40 %, wie er bei der Ethylen-Reduktion von Silber(I)oxid gefunden wurde.

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie wurde die Heizrate der TPR variiert ($\beta = 2, 5, 10, 15$ und 20 K min⁻¹). Eine Auswertung nach Gl. 3-30 war für den ersten Prozess nicht sinnvoll, da die berechneten Werte stark streuen (Auftragung siehe Abb. 9-4). Für den zweiten Prozess, bei dem sich eine Gerade mit hohem Bestimmtheitsmaß durch die berechneten Punkte legen lässt, beläuft sich die Aktivierungsenergie auf $E_a = 134$ kJ mol⁻¹.

5.1.2.1 Diskussion der TPR von Silber(I,III)oxid

Da zu Beginn der Reduktion von Silber(I,III)oxid lediglich Sauerstoff, Kohlendioxid und Wasser frei werden, laufen folgende Reaktionen ab:



Das zeigt, dass Silber(I,III)oxid nicht selektiv für die Partialoxidation des Olefins ist! Erst nach dem teilweisen Übergang zum Silber(I)oxid läuft diese Reaktion ab.

Die Betrachtung des Verlaufs der Selektivität erhärtet diese Vorstellung, da zwei auffallend unterschiedliche Bereiche erkennbar sind. Im ersten Bereich (bis 168 °C) wird praktisch kein Ethylenoxid gebildet. Statt dessen läuft bevorzugt die Zersetzung der Ag^{III}-Anteile im Silber(I,III)oxid unter Sauerstoff-Abgabe und teilweiser Totaloxidation des Ethylens ab. Im Übergangsbereich (168-170 °C), nach dem Abschluss der Ag^{III}-Zersetzung, erfolgt dann schlagartig ein Sprung auf eine hohe Selektivität und zeigt den Wechsel im Mechanismus der Reduktion an. Es liegt nur noch Silber(I)oxid vor, das zu elementarem Silber reduziert wird. Die frisch reduzierten Silberkristallite auf der Oberfläche des noch unreduzierten Silber(I)oxids katalysieren die Partialoxidation von Ethylen (ab 170 °C, vgl. Kap. 5.1.1).

Alternativ zu dieser Deutung wäre vorstellbar, dass auch im ersten Bereich bereits Silberkristallite durch den schnellen Zerfall des frisch entstandenen Silber(I)oxids gebildet werden. Das an diesen Kristalliten entstandene Ethylenoxid würde dann allerdings durch Sauerstoff aus dem Silber(I,III)oxid zu Kohlendioxid und Wasser abgebaut. Der schnelle Wechsel zwischen 168 und 170 °C würde in diesem Fall damit begründet, dass der Zerfall von Silber(I,III)oxid abgeschlossen ist und kein freier Sauerstoff mehr nachgeliefert wird. Die vorliegenden Ergebnisse können gegenwärtig keine der beiden Darstellungen eindeutig beweisen oder widerlegen.

Der Umsatzpeak bei 169 °C deutet ein Durchgehen der Reaktion an, trotz der relativ kleinen Heizrate. Der Peak verschiebt sich mit wachsender Heizrate hin zu tieferen Temperaturen (die Reaktion zündet schneller) und wechselt dann zum ersten Reduktionsschritt (siehe Anhang, Abb. 9-3). Es handelt sich vermutlich um ein thermisches Phänomen: infolge der stark exothermen Totaloxidation im ersten Reduktionsschritt kommt zur Überhitzung der Schüttung, indem durch Bildung von „Hot Spots“ die Probe „zündet“. Eine solche Überhitzung erklärt auch, warum das zweite Umsatzmaximum ca. 8 K tiefer liegt als bei der TP-Reduktion von reinem Silber(I)oxid: die zweite Reaktion wird von der Reaktionswärme der ersten initiiert und beginnt früher (siehe Kap. 5.1.1 und Kap. 6.1.1). Ein weiterer Grund für die Temperaturdifferenz liegt sicher auch in der Entstehung von Defekten, die beim Übergang der Struktur vom AgO zu Ag₂O entstehen und einen weiteren Zerfall erleichtern [EPL-98]. Das

Überhitzungsphänomen der Probe bildet auch die Ursache für die unsichere Bestimmbarkeit der Temperaturmaxima des ersten Prozesses.

Die folgende Tabelle führt alle Ergebnisse der transienten Untersuchungen auf.

Tab. 5-1: TPR: die Temperaturen und Aktivierungsenergien der einzelnen Prozesse bei der Reduktion der Silberoxide mit Ethylen ($\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$).

Stoff	1. Prozess		2. Prozess	
	$T_{\max} / ^\circ\text{C}$	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	$T_{\max} / ^\circ\text{C}$	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$
Silber(I)oxid	-	-	177	175 ± 5
Silber(I,III)oxid	155	-	169	134 ± 7

5.2 Temperatur-Programmierte-Reduktion mittels TG/DTA

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Thermogravimetrie/Differenzthermoanalyse (TG/DTA) an Silber(I)oxid, Silber(I,III)oxid und Silbercarbonat vorgestellt. Im Gegensatz zu den massenspektroskopischen Untersuchungen (Kap. 5.1) wird hier nicht das Verhalten der Gasphase, sondern des Festkörpers betrachtet. Die Messungen wurden mit dem in Kap. 4.1 vorgestellten simultanen TG/DTA-Analysemodul vorgenommen. Es wurden Versuche zur TP-Reduktion (TPR) mit Ethylen und Propylen und zur Temperatur-Programmierten-(TP)-Zersetzung unter Stickstoff durchgeführt. Außerdem wurde die TPR mit Wasserstoff durchgeführt. Dieses Gas wird in der heterogenen Katalyse häufig eingesetzt, da am Katalysator keine Verkokung auftritt. Es wird oft als „typisches“ Reduktionsmittel bezeichnet [ERT-97]. Die Thermogramme sind im Anhang zu finden (Kap. 9.2). Bei allen Versuchsreihen wurden kinetische Parameter (Aktivierungsenergien) der einzelnen Reduktionsschritte ermittelt, um die Reaktivitäten der Gasatmosphären miteinander zu vergleichen. Die TP-ARRHENIUS-Plots dazu befinden sich im Anhang (Kap. 9.2).

5.2.1 Thermische Zersetzung unter Stickstoff

Die Untersuchung zur thermischen Zersetzung der betrachteten Silberverbindungen dient neben der Bestätigung des in Abb. 3-11 gezeigten Reaktionsnetzes vor allem dem Vergleich mit den TP-Reduktionen, da so der Einfluss einer reduzierenden Gasatmosphären gegenüber der normalen thermischen Stabilität aufgezeigt werden kann. Die erhaltenen Daten sind mit denen der Reduktionen aufgrund identischer Versuchsbedingungen sehr gut vergleichbar (gleiche Apparatur, gleiche Zusammensetzung und Konzentration des Gases etc.).

5.2.1.1 Thermische Zersetzung von Silber(I)oxid

Abb. 5-5 zeigt ein typisches Thermogramm der Zersetzung von Silber(I)oxid unter Stickstoff (alle Thermogramme siehe Anhang, Abb. 9-5).

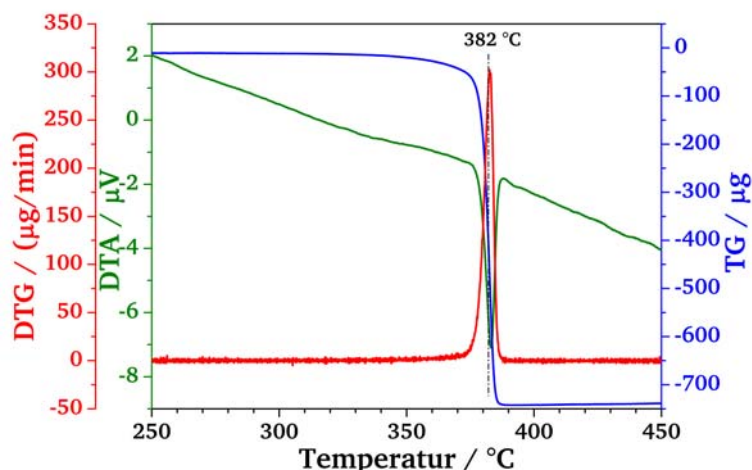


Abb. 5-5: Die Abbildung zeigt ein typisches Thermogramm der Zersetzung von Silber(I)oxid unter Stickstoff mit TG-(blau), DTG-(rot) und DTA-Signal (grün). Die Einwaage betrug 10 mg, der Volumenstrom 100 mL min^{-1} und $\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$. Man erkennt im DTG-Signal einen endothermen, mit Masseverlust verbundenen Prozess bei $T_{\max} = 382 \text{ °C}$.

Das abgebildete Thermogramm zeigt einen einzigen Prozess bei $T_{\max} = 382 \text{ °C}$. Bei größeren Heizraten wandert dieser Prozess bis weit über 400 °C ($T_{\max} = 413 \text{ °C}$ bei $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$). Es handelt sich hier um den endothermen Ausbau von Sauerstoff, wie durch die Auswertung des Massesignals bestätigt wird: der Masseverlust beträgt 6,9 %, was exakt dem theoretischen Masseanteil von Sauerstoff in Ag_2O entspricht. Die Probe verhält sich damit erwartungsgemäß, wie der Vergleich mit der Literatur zeigt (Zersetzungstemperaturen bis 400 °C , siehe Kap. 3.1.2.1, S. 25).

Zur Berechnung kinetischer Parameter wurde das Oxid unter Stickstoff verschiedenen Heizraten ($\beta = 2, 3, 5, 10, 20 \text{ K min}^{-1}$) unterworfen, eine Auswertung der Experimente erfolgte nach Gl. 3-13. Die Aktivierungsenergie der Zersetzung wurde zu $E_a = 191 \text{ kJ mol}^{-1}$ bestimmt (Auftragung dazu siehe Anhang, Abb. 9-6).

Wie der Vergleich mit verschiedenen kinetischen Reduktionsmodellen zeigt, ähnelt das experimentelle TP-Profil keiner der modellierten Kurven (siehe Abb. 9-7). Daher wird eine autokatalytische Keimbildung als geschwindigkeits-bestimmender Schritt postuliert.

5.2.1.2 Thermische Zersetzung von Silber(I,III)oxid

Abb. 5-6 zeigt ein charakteristisches Thermogramm der Zersetzung von Silber(I,III)oxid (alle Thermogramme siehe Anhang, Abb. 9-8).

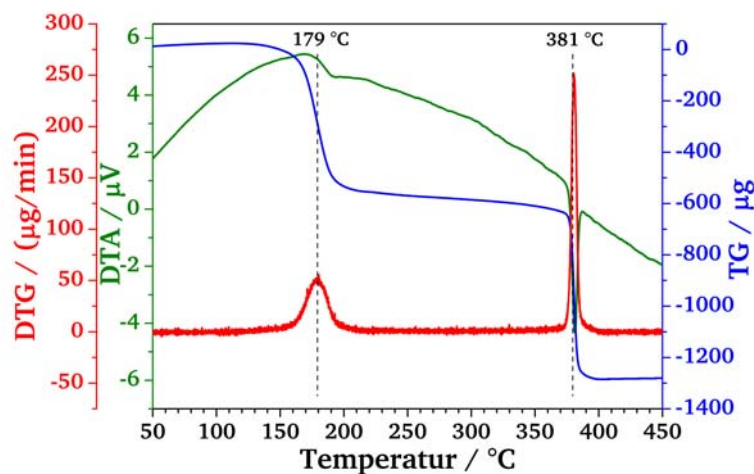


Abb. 5-6: Die Abbildung zeigt ein typisches Thermogramm der Zersetzung von Silber(I,III)oxid mit TG- (blau), DTG- (rot) und DTA-Signal (grün). Die Einwaage betrug 10 mg, der Volumenstrom 100 mL min^{-1} und $\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$. Man erkennt im DTA-Signal zwei endotherme Prozesse mit Masseverlust, einen bei $T_{\text{max}} = 179 \text{ °C}$ und einen weiteren bei $T_{\text{max}} = 381 \text{ °C}$.

Das Thermogramm zeigt, dass die beiden Prozesse deutlich voneinander getrennt ablaufen. Der erste Prozess ($T_{\text{max}} = 179 \text{ °C}$) kann dem Zerfall von Silber(I,III)oxid zu Silber(I)oxid zugeordnet werden, wie die Auswertung des TG-Signals bestätigt. Die Probe verliert 6,3 % Masse, was dem theoretischen Wert von 6,5 % für die genannte Umwandlung sehr nahe kommt. Die Masseabnahme von 6,7 % im zweiten Prozess ($T_{\text{max}} = 381 \text{ °C}$) spricht für den weiteren und vollständigen Ausbau von Sauerstoff, so dass am Ende der Zersetzung elementares Silber vorliegt. Die Temperatur des zweiten Prozesses ist fast identisch mit der Zersetzungstemperatur von Silber(I)oxid, eine Bestätigung dafür, dass der thermische Zerfall von Silber(I,III)oxid über Silber(I)oxid verläuft. Bei größeren Heizraten (z. B. $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$) wandern die Prozesse bis zu $T_{\text{max}} = 198 \text{ °C}$ (1. Prozess) und $T_{\text{max}} = 407 \text{ °C}$ (2. Prozess). Die Zersetzungstemperaturen stimmen generell mit den Literaturdaten überein, die allerdings einen weiten Bereich überspannen ($125\text{-}220 \text{ °C}$ für den 1. Prozess, $410\text{-}430 \text{ °C}$ für den 2. Prozess, siehe Kap. 3.1.2.2, S. 29).

Für die Berechnung kinetischer Parameter wurde das Oxid unter Stickstoff mit Heizraten von $\beta = 2, 3, 5, 10, 15$ und 20 K min^{-1} zersetzt. Eine Auswertung der Versuchsreihe nach Gl. 3-13 führt zu einer Aktivierungsenergie von $E_a = 136 \text{ kJ mol}^{-1}$ für den ersten und $E_a = 216 \text{ kJ mol}^{-1}$ für den zweiten Prozess (Auftragungen siehe Anhang, Abb. 9-9). Der erste Prozess läuft mit zweidimensionaler Keimbildung ab (siehe Abb. 9-10).

5.2.1.3 Thermische Zersetzung von Silbercarbonat

Abb. 5-7 zeigt ein repräsentatives Thermogramm der Zersetzung von Silbercarbonat (alle Thermogramme siehe Anhang, Abb. 9-11).

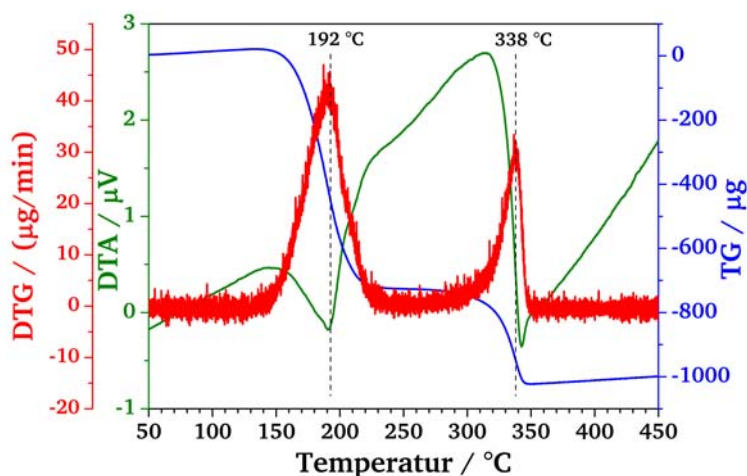


Abb. 5-7: Die Abbildung zeigt ein typisches Thermogramm der Zersetzung von Silbercarbonat mit TG- (blau), DTG- (rot) und DTA-Signal (grün). Die Einwaage betrug 5 mg, der Volumenstrom 100 mL min^{-1} und $\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$. Man erkennt im DTG-Signal zwei endotherme Prozesse mit Masseverlust bei $T_{\text{max}} = 192 \text{ °C}$ und $T_{\text{max}} = 338 \text{ °C}$.

Man kann zwei mit Masseverlusten verbundene endotherme Prozesse unterscheiden: der erste Prozess läuft bei $T_{\text{max}} = 192 \text{ °C}$ ab, der zweite Prozess liegt bei $T_{\text{max}} = 338 \text{ °C}$. Diese Prozesse liegen für größere Heizraten bei höheren Temperaturen ($T_{\text{max}} = 201 \text{ °C}$ und $T_{\text{max}} = 367 \text{ °C}$ bei $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$). Die Prozesse laufen nicht so scharf ab wie die der Oxide, sondern überspannen je einen weiten Temperaturbereich. Der Grund dafür ist im Mechanismus des Zerfalls zu suchen, der – im Unterschied zu den anderen Zersetzungen – unimolekular erfolgt, wie die Auswertung des ersten Prozesses nach WIMMERS ET AL. bestätigt (siehe Abb. 9-13, vgl. Kap. 3.2.4.4).

Die Masseabnahme für den ersten Prozess liegt (für kleine Heizraten) bei ca. 15 %. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem theoretischen Masseverlust überein (für CO_2 : 16,0 % der eingewogenen Masse), der während der ersten Stufe der Zersetzung von Ag_2CO_3 erreicht werden soll. Für schnellere Heizraten fällt der Wert der Masseabnahme auf unter 10 %. Das spricht dafür, dass unter diesen Umständen der Zerfall zu Ag_2O nicht vollständig erfolgt, sondern zu der höheren Temperatur verschoben wird (vgl. EPLING ET AL. [EPL-98]). Für den zweiten Prozess liegt die Masseabnahme (ebenfalls für langsame Temperaturrampen) bei ca.

6 %. Diese Zahl entspricht sehr gut dem theoretischen Masseverlust (für Sauerstoff: 5,8 % der eingewogenen Masse), der während der zweiten Zersetzungsstufe frei wird. Bei größeren Heizraten ist dieser Anteil zu höheren Werten verschoben. Die beschriebenen Versuche bestätigen also das bekannte Reaktionsschema, zeigen jedoch auch, dass je kleiner die aufgeprägte Heizrate desto vollständiger der Übergang von Silbercarbonat zu Silber(I)oxid ist. Die Anwendung großer Heizraten ($\beta > 5 \text{ K min}^{-1}$) hat also eine unvollständige Zersetzung des Carbonats zur Folge. Die Ergebnisse beispielsweise von SAWADA ET AL., die in ihren Versuchen meist $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$ anwendeten, sind daher stets mit Vorsicht zu betrachten (vgl. Kap. 3.1.4, S. 35) [SAW-89a, SAW-89b, SAW-89c, SAW-91a, SAW-91b].

Für die Bestimmung kinetischer Daten wurde das Carbonat mit Heizraten von $\beta = 0,6, 1, 2, 3, 5, 7, 10$ und 20 K min^{-1} zersetzt. Eine Bestimmung der Aktivierungsenergien der zwei Zersetzungsschritte erfolgte nach Gl. 3-13, die entsprechende Auftragung siehe Anhang (Abb. 9-12). Aus den Steigungen der Regressionsgeraden lassen sich die Aktivierungsenergien zu $E_a = 155 \text{ kJ mol}^{-1}$ für den ersten ($T_{max} = 192 \text{ °C}$) und $E_a = 159 \text{ kJ mol}^{-1}$ für den zweiten Prozess ($T_{max} = 338 \text{ °C}$) berechnen.

5.2.1.4 Diskussion der thermischen Zersetzung

Reaktionsnetz

Insgesamt zeigen die experimentellen Daten ein konsistentes Bild und bestätigen das bekannte Reaktionsnetz für die thermische Zersetzung der beteiligten Substanzen (Abb. 3-11).

Die thermische Zersetzung sowohl von Silber(I,III)oxid als auch Silbercarbonat verläuft über Silber(I)oxid als Zwischenstufe; dieses zersetzt sich in einem einzelnen Schritt unter Ausbau von Sauerstoff zu elementarem Silber; der Zerfall von reinem oder aus Silber(I,III)oxid erhaltenen Silber(I)oxid erfolgt bei vergleichbaren Temperaturen und mit vergleichbaren Aktivierungsenergien.

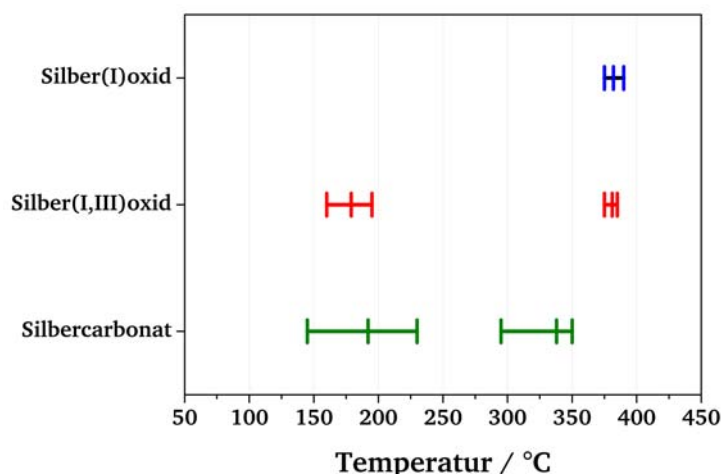


Abb. 5-8: Die Abbildung zeigt die Temperaturbereiche für die thermische Zersetzung der untersuchten Verbindungen. Die Balken zeigen jeweils Beginn, Ende und dazwischen die maximale Geschwindigkeit des Prozesses an.

Allein die Zersetzung von Silber(I)oxid mit Silbercarbonat als Prekursor bildet eine Ausnahme, da sie bei kleineren Temperaturen und geringerer Aktivierungsenergie abläuft und sich über einen weiten Temperaturbereich erstreckt. Die Tatsache, dass – mindestens bei hohen Heizraten – das Carbonat im ersten Schritt nicht vollständig zersetzt wird, spricht für eine niedrige Aktivierung des zweiten Schritts. Der zweite Schritt wird durch die Zersetzung von Spuren noch vorhandenen Silbercarbonats eingeleitet und setzt im Vergleich zu den anderen Experimenten früher ein ($T_{\text{Beginn}} = 290\text{ °C}$, siehe Abb. 5-8). Die für beide Zersetzungsschritte praktisch identische Aktivierungsenergie stützt die Feststellung, dass zur Initiierung des zweiten Schritts lediglich die Zersetzung des restlichen Carbonats aktiviert werden muss. Dessen monomolekularer Zerfall überlagert zudem den Peak des Silber(I)oxids, der dadurch breiter erscheint.

Aktivierungsenergien

Der Vergleich der experimentellen Daten mit Literaturwerten zeigt, dass die Zersetzungstemperaturen und Aktivierungsenergien in den erwarteten Bereichen liegen. Grundsätzlich ist die Aktivierung von Silberoxiden wesentlich von ihrer „Geschichte“ abhängig (Präparationsmethode, Lagerung,...), was die teils starke Streuung der Literaturwerte erklärt [GME-71a]. Die in der vorliegenden Arbeit gefundenen Daten liegen eher im oberen Bereich der aus der Literatur bekannten Werte und sind miteinander gut vergleichbar.

Die folgende Tabelle enthält die Aktivierungsenergien, die für die thermische Zersetzung der betrachteten Silberverbindungen berechnet wurden, gemeinsam mit den Temperaturen, bei denen die Prozesse ablaufen (bei $\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$ und $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$ in Klammern). Ebenfalls aufgeführt sind die Literaturdaten (vgl. Kap. 3.1).

Tab. 5-2: Die Aktivierungsenergien und Temperaturen der einzelnen Zerfallsprozesse bei $\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$ (in Klammern bei $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$) bei der thermischen Zersetzung verschiedener Silberverbindungen.

Stoff	1. Prozess				2. Prozess			
	Experiment		Literatur		Experiment		Literatur	
	$T_{\max} / ^\circ\text{C}$	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	$T_{\max} / ^\circ\text{C}$	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	$T_{\max} / ^\circ\text{C}$	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	$T_{\max} / ^\circ\text{C}$	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$
Silber(I)oxid	-	-	-	-	382 (413)	191 ± 15	174 - 400	118 - 180
Silber(I,III)oxid	179 (198)	136 ± 6	125 - 220	110 - 140	381 (407)	216 ± 13	410 - 430	283
Silbercarbonat	189 (201)	155 ± 10	- 200	(84)	338 (367)	159 ± 17	- 340	-

Bemerkenswert ist, dass die Aktivierungsenergien für die thermische Zersetzung von Silber(I)oxid ähnlich groß sind wie die für die Sauerstoff-Desorption von Silberoberflächen (vgl. Kap. 3.1.1.4).

5.2.2 TP-Reduktion unter Ethylen

5.2.2.1 TP-Reduktion von Silber(I)oxid mit Ethylen

Die Reduktion von Silber(I)oxid mit Ethylen in Stickstoff ($\varphi_{\text{Ethylen}} = 10 \% (\text{L L}^{-1})$) zeigt das Thermogramm in Abb. 5-9. Alle Thermogramme siehe Anhang (Abb. 9-14).

Die Reduktion unter Ethylen findet statt bei $T_{\max} = 178 ^\circ\text{C}$. Der Masseverlust für den Prozess beträgt 7,2 %, was etwa dem theoretischen Anteil an Sauerstoff im Oxid entspricht. Die Temperatur liegt nahe den in der Literatur beschriebenen Temperaturen (135-160 $^\circ\text{C}$ bzw. 190 $^\circ\text{C}$, vgl. Kap. 3.1.2.1, S. 25) [SPA-72, NAK-74], sie verschiebt sich mit steigenden Heizraten zu höheren Werten ($T_{\max} = 200 ^\circ\text{C}$ bei $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$).

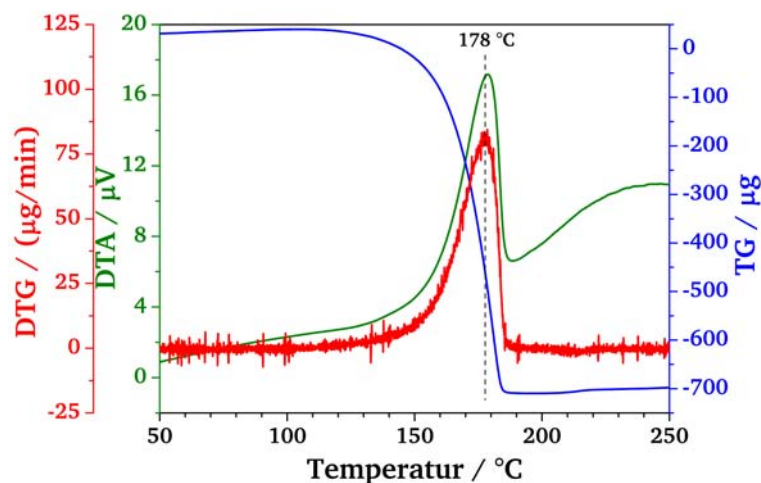


Abb. 5-9: Das Thermogramm der Reduktion von Silber(I)oxid mit Ethylen. Die Einwage betrug 10 mg, der Volumenstrom 100 mL min^{-1} ($\varphi_{\text{Ethylen}} = 10 \% (\text{L L}^{-1})$) und $\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$. Im DTA-Signal zeigt sich ein exothermer Vorgang mit Masseverlust bei $T_{\text{max}} = 178 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Für die Bestimmung kinetischer Daten wurde das Oxid unter verschiedenen Heizraten behandelt ($\beta = 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20$ und 25 K min^{-1}). Die Berechnung der Aktivierungsenergie erfolgte nach Gl. 3-30, allerdings nur unter Berücksichtigung kleiner Heizraten ($\beta = 1, 2, 3$ und 5 K min^{-1}), da die übrigen Thermogramme unerwünschte Effekte zeigen (schlagartiger Ablauf der Reaktion, Verschiebung des Peaks aufgrund Wärmetönung). Die Aktivierungsenergie beläuft sich auf $E_a = 96 \text{ kJ mol}^{-1}$ (TP-ARRHENIUS-Plot siehe Abb. 9-15). Die Keimbildung erfolgt zweidimensional (siehe Abb. 9-16).

5.2.2.2 TP-Reduktion von Silber(I,III)oxid mit Ethylen

Das charakteristische Thermogramm der TP-Reduktion von Silber(I,III)oxid mit Ethylen in Stickstoff ($\varphi_{\text{Ethylen}} = 10 \% (\text{L L}^{-1})$) zeigt zwei Peaks (Abb. 5-10). Die übrigen Thermogramme siehe Anhang (Abb. 9-17).

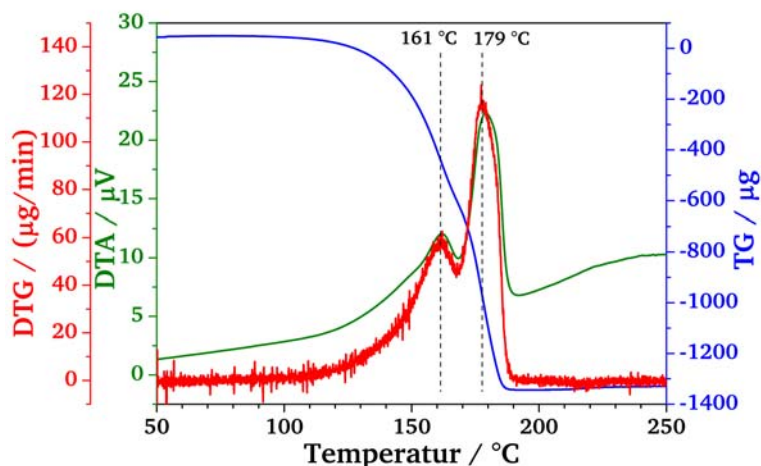


Abb. 5-10: Das Thermogramm der Reduktion von Silber(I,III)oxid mit Ethylen. Die Einwaage betrug 5 mg, der Volumenstrom 100 mL min^{-1} ($\varphi_{\text{Ethylen}} = 10 \% (\text{L L}^{-1})$) und $\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$. Im DTA-Signal zeigen sich zwei exotherme Vorgänge mit Masseverlusten bei $T_{\text{max}} = 161$ und $T_{\text{max}} = 179$ °C.

Die zwei Prozesse liegen hier bei $T_{\text{max}} = 161$ °C und $T_{\text{max}} = 179$ °C und damit im aus der Literatur beschriebenen Bereich (siehe Kap. 3.1.2.2, S. 29). Der Masseverlust beträgt für den erste Prozess 6,9 % und für den zweiten 6,4 %, was je etwa der Hälfte des theoretischen Anteils von Sauerstoff am Oxid entspricht (12,9 %). Damit verläuft die Reaktion analog der thermischen Zersetzung in zwei Schritten über das Silber(I)oxid als Zwischenstufe. Mit wachsenden Heizraten verschieben sich die Prozesse zunächst zu höheren Temperaturen ($T_{\text{max}} = 167$ °C bzw. $T_{\text{max}} = 185$ °C bei $\beta = 3 \text{ K min}^{-1}$), dann kommt es jedoch zu einer Überlagerung der Prozesse, die gemeinsam und schlagartig ablaufen und nicht mehr aufgelöst werden können.

Für beide Prozesse wurden die Aktivierungsenergien nach Gl. 3-30 bestimmt. Dazu wurde die Reaktion mit verschiedenen Heizraten untersucht ($\beta = 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20$ und 40 K min^{-1}). Aus den oben genannten Gründen konnten für die Berechnungen allerdings nur kleine Heizraten herangezogen werden ($\beta = 1, 2, 3 \text{ K min}^{-1}$). Die TP-ARRHENIUS-Plots dazu siehe Abb. 9-18. Für den ersten Prozess beträgt die Aktivierungsenergie $E_a = 94 \text{ kJ mol}^{-1}$, die Keimbildung erfolgt zweidimensional (siehe Abb. 9-19). Für den zweiten Prozess beläuft sich die Aktivierungsenergie auf $E_a = 102 \text{ kJ mol}^{-1}$. Dieser Wert liegt über der von SPATH ET AL. angegebenen Zahl ($E_a = 75 \text{ kJ mol}^{-1}$), deren Veröffentlichung die einzige bekannte Referenz ist [SPA-72]. Allerdings hatten die Autoren als Atmosphäre nicht Ethylen in einer Mischung mit Inertgas, sondern ein Gemisch mit Luft eingesetzt, so dass eine direkte Vergleichbarkeit nicht gegeben ist.

5.2.2.3 TP-Reduktion von Silbercarbonat mit Ethylen

Die nachfolgende Abbildung zeigt ein repräsentatives Thermogramm der Reduktion von Silbercarbonat mit Ethylen in Stickstoff ($\varphi_{\text{Ethylen}} = 10 \% (\text{L L}^{-1})$), alle Thermogramme siehe Anhang (Abb. 9-20).

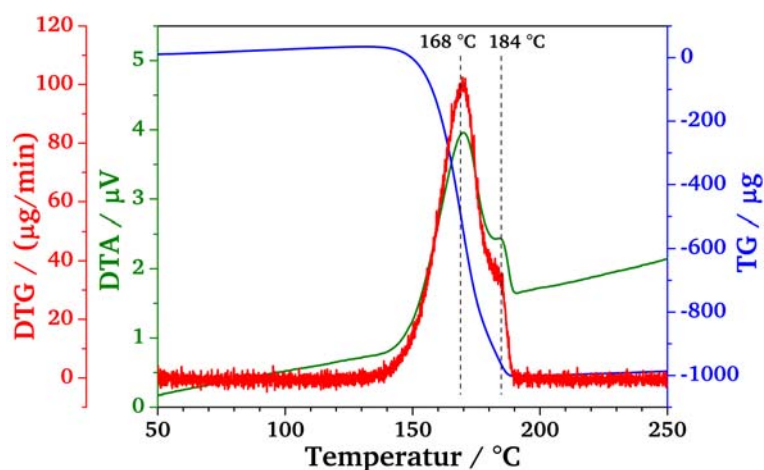


Abb. 5-11: Das Thermogramm der Reduktion von Silbercarbonat mit Ethylen. Die Einwaage betrug 5 mg, der Volumenstrom 100 mL min^{-1} ($\varphi_{\text{Ethylen}} = 10 \% (\text{L L}^{-1})$) und $\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$. Im DTA-Signal zeigen sich zwei exotherme Vorgänge bei $T_{\text{max}} = 168$ und $T_{\text{max}} = 184$ °C.

Das Thermogramm zeigt zwei Prozesse, die sich überlappen und daher mathematisch getrennt werden müssen (Entfaltung über Anpassung an eine GAUß-Verteilung, Peak Fitting Modul von ORIGINPRO 7.0). Der erste Prozess (bei $T_{\text{max}} = 168$ °C) ist mit einer Masseabnahmen von ca. 14-15 % verbunden, was für den Ausbau von CO_2 (16,0 % der eingewogenen Masse) spricht. Der zweite Prozess (bei $T_{\text{max}} = 184$ °C) ist auf die Reduktion des entstehenden Silber(I)oxids zurückzuführen, wie der Masseverlust von ca. 6 % belegt (theoretisch 5,8 %). Folglich verläuft die Reduktion des Carbonats über Silber(I)oxid als Zwischenstufe.

Das Silbercarbonat wurde unter Heizraten von $\beta = 0,6, 1, 2, 3, 5, 7, 10$ und 15 K min^{-1} reduziert, für die beiden Prozesse wurden nach Gl. 3-30 die Aktivierungsenergien bestimmt (TP-ARRHENIUS-Plots dazu siehe Anhang, Abb. 9-22). Die Aktivierungsenergien betragen $E_a = 85 \text{ kJ mol}^{-1}$ (1. Prozess) und $E_a = 91 \text{ kJ mol}^{-1}$ (2. Prozess). Für den ersten Prozess kann eine dreidimensional Keimbildung belegt werden (siehe Abb. 9-23).

5.2.2.4 Diskussion der TP-Reduktion mit Ethylen

Reaktionsnetz

Wie die thermogravimetrischen Daten zeigen, lässt sich bei der Reduktion der verschiedenen Silberverbindungen mit Ethylen das gleiche Reaktionsnetz aufspannen wie bei der thermischen Zersetzung, d. h. die Reduktion unter Ethylen sowohl von Silber(I,III)oxid als auch von Silbercarbonat verläuft über Silber(I)oxid als Zwischenstufe (vgl. Abb. 3-11).

Aktivierungsenergien

Die nachstehende Tabelle zeigt alle Aktivierungsenergien, die für die Reduktion der betrachteten Silberverbindungen mit Ethylen berechnet wurden, gemeinsam mit den Temperaturen, bei denen die Prozesse ablaufen (bei $\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$ und $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$ in Klammern), und entsprechenden Literaturdaten (vgl. Kap. 3.1).

Tab. 5-3: Die Aktivierungsenergien und Temperaturen der Prozesse bei $\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$ bei der TP-Reduktion verschiedener Silberverbindungen mit Ethylen.

Stoff	1. Prozess				2. Prozess			
	Experiment		Literatur		Experiment		Literatur	
	$T_{max} / ^\circ\text{C}$	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	$T_{max} / ^\circ\text{C}$	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	$T_{max} / ^\circ\text{C}$	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	$T_{max} / ^\circ\text{C}$	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$
Silber(I)oxid	-	-	-	-	178	96 ± 6	(135 -) 190	(120), 161
Silber(I,III)oxid	161	94 ± 8	140 -	(75)	179	102 ± 4	- 180	(120)
Silbercarbonat	168	85 ± 3	-	-	184	91 ± 2	-	-

Auch die Aktivierungsenergien und Temperaturen des jeweils zweiten Prozesses, die sehr ähnliche Werte haben, bestätigen das für die thermische Zersetzung gezeigte Reaktionsnetz mit Silber(I)oxid als Zwischenstufe.

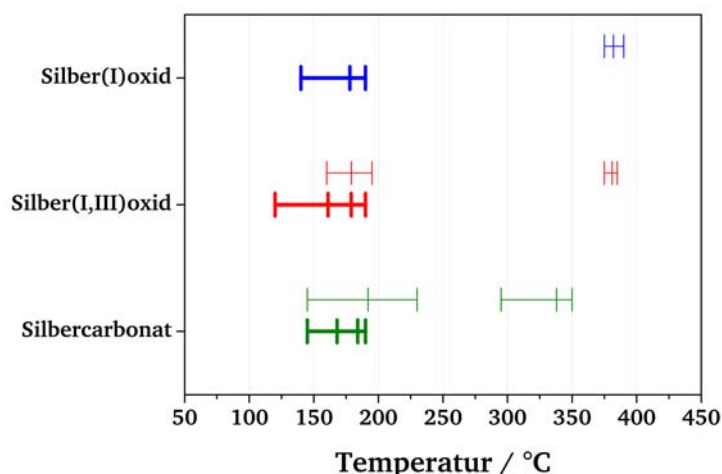


Abb. 5-12: Die Abbildung zeigt die Temperaturbereiche für die TP-Reduktion der untersuchten Verbindungen unter Ethylen. Die Balken zeigen jeweils Beginn, Ende und dazwischen die maximale Geschwindigkeit des Prozesses an. Die schmalen Balken zeigen die gleichen Daten für die thermische Zersetzung.

Die Prozesse, bei denen Sauerstoff als Reaktionspartner für das Reduktionsmittel frei wird, sind – wie aufgrund von Literaturdaten erwartet – alle zu tieferen Temperaturen als die thermische Zersetzung verschoben. Nur der Zerfall des Silbercarbonats beginnt unter der Ethylen-Atmosphäre bei der gleichen Temperatur wie die thermische Zersetzung (vgl. Abb. 5-12). Offensichtlich hat die reduzierende Gasatmosphäre keinen Einfluss auf den ersten Zersetzungsschritt des Carbonats. Erst bei Vorhandensein von Silber(I)oxid wird dieses zum Metall reduziert, und zwar bei ähnlicher Temperatur und mit ähnlicher Aktivierungsenergie wie die Reinsubstanz. Also: ein Einfluss der reduzierenden Atmosphäre ist nur auf die Silberoxide, nicht aber auf das Carbonat zu beobachten.

Wie bei der thermischen Zersetzung sind die Aktivierungsenergien für die beiden Reduktionsschritte von Silbercarbonat sehr ähnlich. Dort wie hier wird der zweite Schritt also durch die Reaktion von Spuren von Silbercarbonat initiiert, woraus die fast gleichen Aktivierungsenergien resultieren wie beim ersten Schritt.

5.2.3 TP-Reduktion unter Propylen

5.2.3.1 TP-Reduktion von Silber(I)oxid mit Propylen

Abb. 5-13 zeigt ein typisches Thermogramm der TP-Reduktion von Silber(I)oxid mit Propylen.

Bei Heizraten von 1, 2 und 3 K min⁻¹ lief die Reaktion verhältnismäßig langsam (breites DTA- und DTG-Signal). Ab einer Heizrate von 5 K min⁻¹ jedoch wurden die Peaks schmal und hoch (schlagartiger Ablauf der Reaktion). Eine Verschiebung der Reduktionstemperatur in Abhängigkeit der Heizrate trat nur in geringem Maße ein. Dieser Effekt ist auf Einflüsse des Wärmetransportes zurückzuführen. In der Probe staut sich Wärme, die im Zeitraum des ablaufenden Prozesses nicht vollständig abgeführt werden kann. Nur bei Experimenten mit kleinen Heizraten ist eine ausreichende Wärmeableitung gewährleistet. Das folgende Thermogramm ist typisch für eine kleine Heizrate. Alle Thermogramme befinden sich im Anhang (Abb. 9-24).

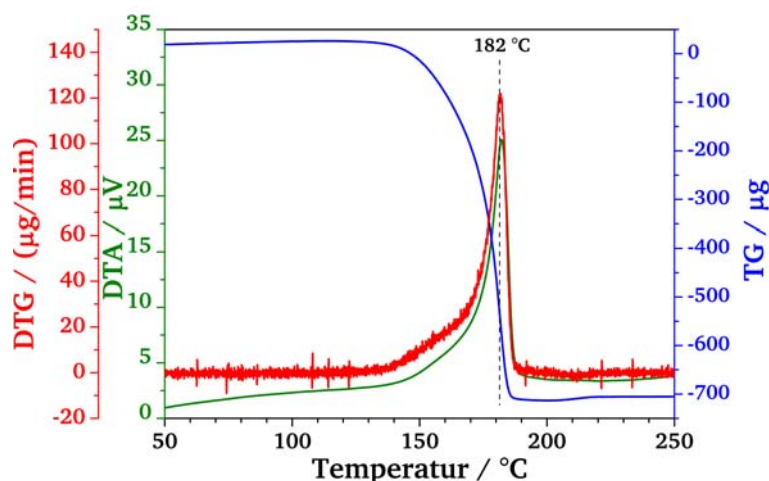


Abb. 5-13: Das Thermogramm der Reduktion von Silber(I)oxid mit Propylen. Die Einwaage betrug 10 mg, der Volumenstrom 100 mL min⁻¹ ($\varphi_{\text{Propylen}} = 10\% \text{ (L L}^{-1}\text{)}$) und $\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$. Im breiten DTG-Signal sieht man einen exothermen Vorgang mit Masseverlust bei $T_{\text{max}} = 182\text{ °C}$.

Im Thermogramm tritt ein einzelner Peak bei $T_{\text{max}} = 182\text{ °C}$ auf, der die exotherme Masseabnahme anzeigt. Diese entspricht mit 7,2 % dem theoretischen Wert für den Verlust an Sauerstoff.

Das Oxid wurde mit Propylen unter Heizraten von $\beta = 1, 2, 3, 5, 10, 15$ und 20 K min^{-1} behandelt, aber für die Bestimmung der Aktivierungsenergie wurden aus den oben geschilderten Gründen nur Daten aus Experimenten mit langsamen Heizraten herangezogen ($\beta = 1, 2$ und 3 K min^{-1}). Die Auswertung erfolgte nach Gl. 3-30 und liefert eine Aktivierungsenergie von $E_a = 177 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Auftragung siehe Abb. 9-25). Die Keimbildung erfolgt zweidimensional (siehe Abb. 9-26).

5.2.3.2 TP-Reduktion von Silber(I,III)oxid mit Propylen

Die Prozesse der TP-Reduktion von Silber(I,III)oxid mit Propylen ($\varphi_{\text{Propylen}} = 10 \% (\text{L L}^{-1})$) lassen sich deutlich besser auflösen als die bei der Reduktion mit Ethylen, wie das folgende, für kleine Heizraten charakteristische Thermogramm zeigt. Alle Thermogramme siehe Abb. 9-27.

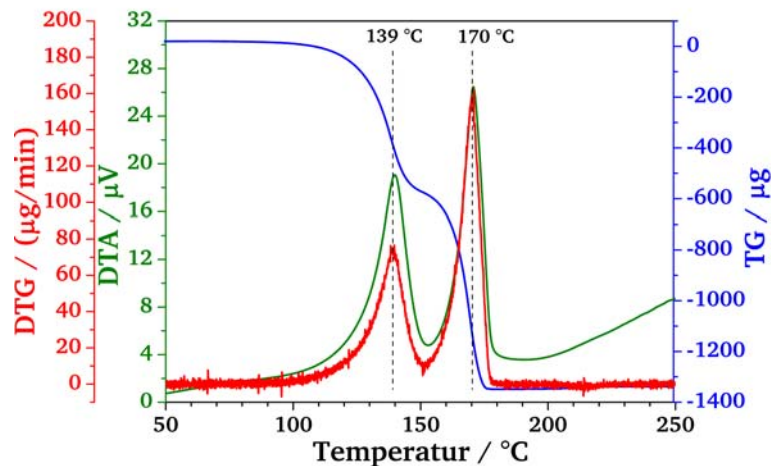


Abb. 5-14: Das Thermogramm der Reduktion von Silber(I,III)oxid mit Propylen. Die Einwaage betrug 5 mg, der Volumenstrom 100 mL min^{-1} ($\varphi_{\text{Propylen}} = 10 \% (\text{L L}^{-1})$) und $\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$. Im DTA-Signal zeigen sich zwei exotherme Vorgänge mit Masseverlusten bei $T_{\text{max}} = 139$ und $T_{\text{max}} = 170$ °C.

Man erkennt zwei exotherme Prozesse, den ersten bei $T_{\text{max}} = 139$ °C, den zweiten bei $T_{\text{max}} = 170$ °C. Analog zu den Versuchen mit Ethylen belegen die Masseverluste die Reduktion zum Ag_2O im ersten (5,9 %; theoretisch 6,5 %) und zum elementaren Silber im zweiten Schritt (13,1 %; theoretisch 12,9 %). In einem ersten Reduktionsschritt entsteht also als Zwischenprodukt Silber(I)oxid.

Die Bestimmung der Aktivierungsenergien für die beiden Prozesse erfolgte nach Gl. 3-30, die Werte sind $E_a = 130 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $E_a = 141 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Auftragung siehe Abb. 9-28). Ähnlich wie bei der Reduktion mit Ethylen liefern nur kleine Heizraten ($\beta = 0,6, 1, 1,5, 2 \text{ K min}^{-1}$) auswertbare Daten. Thermogramme mit größeren Heizraten zeigen unerwünschte Effekte durch Überhitzung der Probe. Die Keimbildung im ersten Prozess erfolgt zweidimensional (siehe Abb. 9-29).

5.2.3.3 TP-Reduktion von Silbercarbonat mit Propylen

Das Silbercarbonat wurde mit Propylen in Stickstoff ($\phi_{\text{Propylen}} = 10 \% (\text{L L}^{-1})$) reduziert. Abb. 5-15 zeigt ein repräsentatives Thermogramm ($\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$). Alle Thermogramme befinden sich im Anhang (Abb. 9-30).

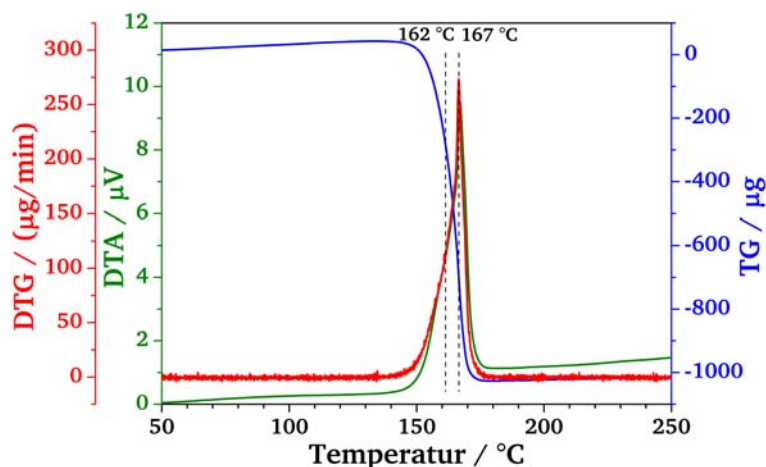


Abb. 5-15: Das Thermogramm der Reduktion von Silbercarbonat mit Propylen. Die Einwaage betrug 5 mg, der Volumenstrom 100 mL min^{-1} ($\phi_{\text{Propylen}} = 10 \% (\text{L L}^{-1})$) und $\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$. Im DTA-Signal zeigen sich ein exothermer Vorgang mit Masseverlust bei $T_{\text{max}} = 167 \text{ °C}$. Durch Entfaltung wurde ein zweiter Prozess bei $T_{\text{max}} = 162$ gefunden.

Das Thermogramm zeigt einen Peak, der durch zwei sich überlappende Prozesse gebildet wird. Dies wird u. a. in der DTA bei sehr kleinen Heizraten deutlich (vgl. Abb. 9-30, $\beta = 0,6$ und 1 K min^{-1}). Die beiden Zersetzungsprozesse (bei $T_{\text{max}} = 162$ und $T_{\text{max}} = 167 \text{ °C}$) liegen auch bei geringen Heizraten so dicht zusammen, dass sie mathematisch getrennt werden müssen (Entfaltung über Anpassung an eine GAUß-Verteilung, Peak Fitting Modul von ORIGINPRO 7.0). Weiter wird dadurch eine Auswertung des Massesignals und die Bestimmung der Aktivierungsenergien möglich. Die Massedifferenz zur eingewogenen Gesamtmasse bewegt sich für den ersten Prozess bei durchschnittlich 15 % und bei rund 6 % für den zweiten, was in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen für die anderen Reduktionen zeigt, dass aus dem Silbercarbonat zuerst CO_2 (16,0 % der eingewogenen Masse) ausgebaut wird, wenn auch nicht vollständig, und anschließend Sauerstoff (5,8 % der eingewogenen Masse). Folglich entsteht Silber(I)oxid als Produkt des ersten Reduktionsschritts von Silbercarbonat.

Um eine Bestimmung der Aktivierungsenergie nach Gl. 3-30 durchführen zu können, wurde

die TP-Reduktion mit Heizraten von $\beta = 0,6, 1, 2, 3, 5, 7, 10, 15$ und 20 K min^{-1} vorgenommen. Analog zu anderen Reduktionen mit Propylen konnten zur Auswertung nur Thermogramme mit kleinen Heizraten herangezogen werden ($\beta = 0,6, 1, 2, 3 \text{ K min}^{-1}$). Die Temperatur-Programmierten ARRHENIUS-Plots befinden sich in Abb. 9-32. Es wurden Aktivierungsenergien von $E_a = 106 \text{ kJ mol}^{-1}$ (1. Prozess) und $E_a = 107 \text{ kJ mol}^{-1}$ (2. Prozess) berechnet. Für den ersten Prozess kann eine dreidimensional Keimbildung belegt werden (siehe Abb. 9-33).

5.2.3.4 Diskussion der TP-Reduktion mit Propylen

Reaktionsnetz

Die Ergebnisse der Thermogravimetrie zeigen auch bei der Reduktion der untersuchten Silberverbindungen mit Propylen, dass das gleiche Reaktionsnetz aufgespannt wird wie bei der thermischen Zersetzung und bei der Reduktion mit Ethylen. Die Propylen-Reduktion sowohl von Silber(I,III)oxid als auch von Silbercarbonat verläuft über Silber(I)oxid als Zwischenstufe (vgl. Abb. 3-11). Allerdings überlagern sich die Reduktion von Silbercarbonat und die Reduktion des dabei entstehenden Silber(I)oxids, so dass dessen Reduktionsprozess startet, bevor noch der erste abgeschlossen ist.

Aktivierungsenergien

Die nachstehende Tabelle zeigt alle Aktivierungsenergien, die für die Reduktion der betrachteten Silberverbindungen mit Propylen berechnet wurden, gemeinsam mit den Temperaturen, bei denen die Prozesse ablaufen (bei $\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$). Literaturdaten sind nicht bekannt (vgl. Kap. 3.1).

Tab. 5-4: Die Aktivierungsenergien und Temperaturen der Prozesse bei $\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$ bei der TP-Reduktion verschiedener Silberverbindungen mit Propylen.

Stoff	1. Prozess				2. Prozess			
	Experiment		Literatur		Experiment		Literatur	
	$T_{max} / ^\circ\text{C}$	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	$T_{max} / ^\circ\text{C}$	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	$T_{max} / ^\circ\text{C}$	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	$T_{max} / ^\circ\text{C}$	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$
Silber(I)oxid	-	-	-	-	182	177 ± 6	-	-
Silber(I,III)oxid	139	130 ± 9	-	-	170	141 ± 24	-	-
Silbercarbonat	162	106 ± 1	-	-	167	107 ± 1	-	-

Gegenüber der thermischen Zersetzung sind die Reaktionen der Oxide unter der Propylen-Atmosphäre – wie unter Ethylen – zu tieferen Temperaturen verschoben. Allein der Zerfall des

Silbercarbonats beginnt bei der gleichen Temperatur wie die thermischen Zersetzung (vgl. Abb. 5-16), die reduzierende Gasatmosphäre zeigt keinen Einfluss auf den ersten Zersetzungsschritt des Carbonats. Ein Einfluss des Propylens ist also nur auf die Silberoxide zu beobachten, die dem Olefin Sauerstoff als Reaktionspartner zur Verfügung stellen.

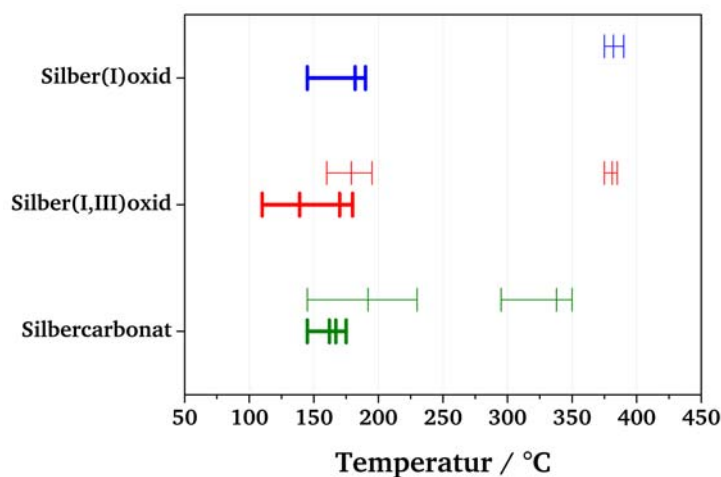


Abb. 5-16: Die Abbildung zeigt die Temperaturbereiche für die TP-Reduktion der untersuchten Verbindungen unter Propylen. Die Balken zeigen jeweils Beginn, Ende und dazwischen die maximale Geschwindigkeit des Prozesses an. Die schmalen Balken zeigen die gleichen Daten für die thermische Zersetzung.

Wie bei thermischer Zersetzung und Reduktion unter Ethylen sind auch hier die Aktivierungsenergien für die beiden Reduktionsschritte von Silbercarbonat praktisch identisch, wieder aufgrund des unvollständigen Abbaus des Carbonats im ersten Schritt.

5.2.4 TP-Reduktion unter Wasserstoff

5.2.4.1 TP-Reduktion von Silber(I)oxid mit Wasserstoff

Die folgende Abbildung zeigt ein typisches Thermogramm der Wasserstoff-Reduktion von Ag_2O . Alle Thermogramme befinden sich im Anhang (Abb. 9-34)

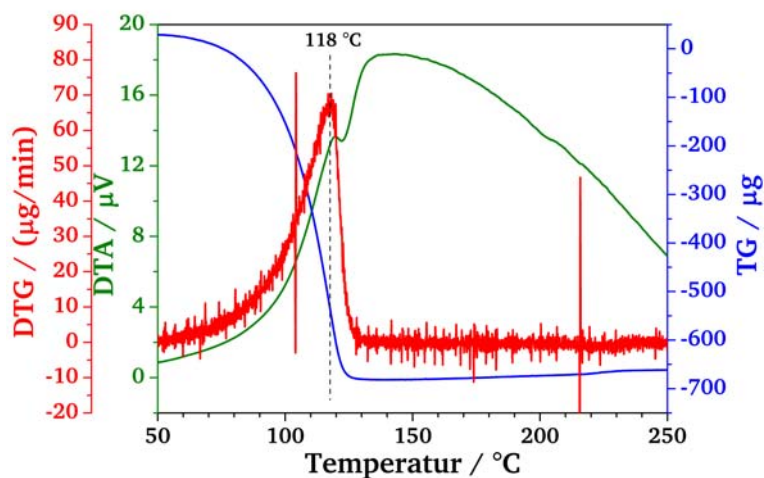


Abb. 5-17: Ein typisches Thermogramm der Reduktion von Silber(I)oxid mit Wasserstoff. Die Einwäge betrug 10 mg, der Volumenstrom 100 mL min^{-1} ($\varphi_{\text{H}_2} = 10 \% (\text{L L}^{-1})$) und $\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$. Im DTG-Signal zeigt sich ein exothermer, mit Masseverlust verbundener Prozess bei $T_{\text{max}} = 118 \text{ }^\circ\text{C}$.

Das Thermogramm zeigt einen einzelnen Vorgang über einen weiten Temperaturbereich (ca. 50 bis $140 \text{ }^\circ\text{C}$) mit einem Maximum bei $T_{\text{max}} = 118 \text{ }^\circ\text{C}$. Der Masseverlust gegenüber der Eingewäge liegt mit 7,1 % nahe am für Sauerstoff theoretisch ermittelten Wert von 6,9 %. Das Maximum liegt zwar ca. 40 K höher als aufgrund Literaturangaben erwartet wurde ($T_{\text{max}} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$ nach NAKAMORI ET AL., vgl. Kap. 3.1.2.1, S. 25). Allerdings setzt die Reaktion bereits bei deutlich kleineren, mit Literaturwerten vergleichbaren Temperaturen ein.

Die Aktivierungsenergie wurde nach Gl. 3-30 bestimmt. Dazu erfolgte die Reduktion mit Heizraten von $\beta = 2, 3, 5, 10, 15$ und 20 K min^{-1} , für die Aktivierungsenergie wurde ein Wert von $E_a = 53 \text{ kJ mol}^{-1}$ bestimmt (Auftragung siehe Abb. 9-35). Dieser Wert liegt im Bereich der meisten aus der Literatur bekannten Aktivierungsenergien ($E_a = 44$ bis $E_a = 63 \text{ kJ mol}^{-1}$, vgl. Kap. 3.1.2.1, S. 25). Die Keimbildung erfolgt zweidimensional (Abb. 9-36).

5.2.4.2 TP-Reduktion von Silber(I,III)oxid mit Wasserstoff

Die Abbildung zeigt ein charakteristisches Thermogramm der Reduktion von Silber(I,III)oxid mit Wasserstoff ($\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$). Alle Thermogramme in Abb. 9-37.

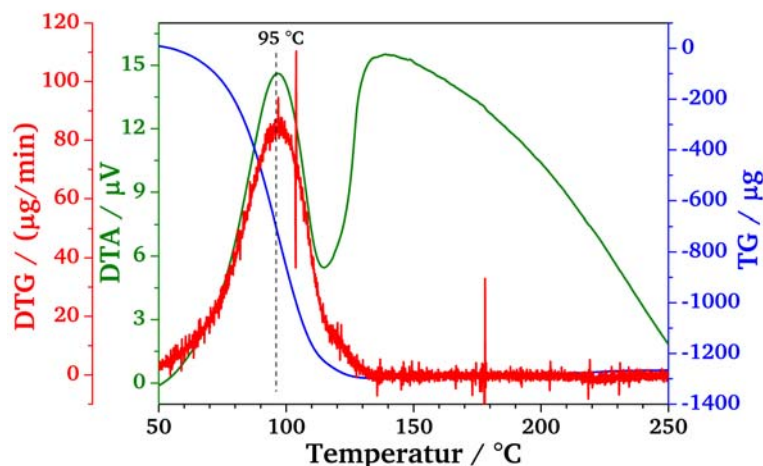


Abb. 5-18: Die Abbildung zeigt ein typisches Thermogramm der Reduktion von Silber(I,III)oxid mit Wasserstoff. Die Einwaage betrug 5 mg, der Volumenstrom 100 mL min^{-1} ($\phi_{\text{H}_2} = 10 \% (\text{L L}^{-1})$) und $\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$. Im DTA-Signal zeigt sich ein exothermer, mit Masseverlust verbundener Prozess bei $T_{\text{max}} = 95 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Man erkennt einen Vorgang bei $T_{\text{max}} = 95 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Es ist nicht sinnvoll möglich, zwei Prozesse aufzulösen (Entfaltung über Anpassung an eine GAUß-Verteilung, Peak Fitting Modul von ORIGINPRO 7.0). Die Masse der Probe nimmt insgesamt um 13,1 % ab, was dem theoretischen Verlust von 12,9 % für den in AgO enthaltenen Sauerstoff entspricht. Die Reduktion mit Wasserstoff verläuft also in einem einzigen Schritt.

Die Reduktion erfolgte mit Heizraten von $\beta = 1, 1,5, 2, 2,5, 4, 3, 5$ und 10 K min^{-1} . Von den Messungen waren jedoch nur solche mit kleinen Heizraten ($\beta = 1, 1,5, 2, 2,5, 4 \text{ K min}^{-1}$) auswertbar, da die anderen unerwünschte Effekte durch Überhitzung der Probe zeigen. Die Aktivierungsenergie der Wasserstoff-Reduktion von AgO wurde nach Gl. 3-30 zu $E_a = 49 \text{ kJ mol}^{-1}$ bestimmt (TP-ARRHENIUS-Plot siehe Abb. 9-38). Dieser Wert liegt grundsätzlich im Bereich der Literaturangaben (vgl. Kap. 3.1.2.2, S. 29). Die Keimbildung erfolgt zweidimensional (siehe Abb. 9-39).

5.2.4.3 TP-Reduktion von Silbercarbonat mit Wasserstoff

Gezeigt ist ein repräsentatives Thermogramm der Reduktion von Silbercarbonat mit Wasserstoff ($\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$). Alle Thermogramme in Abb. 9-40.

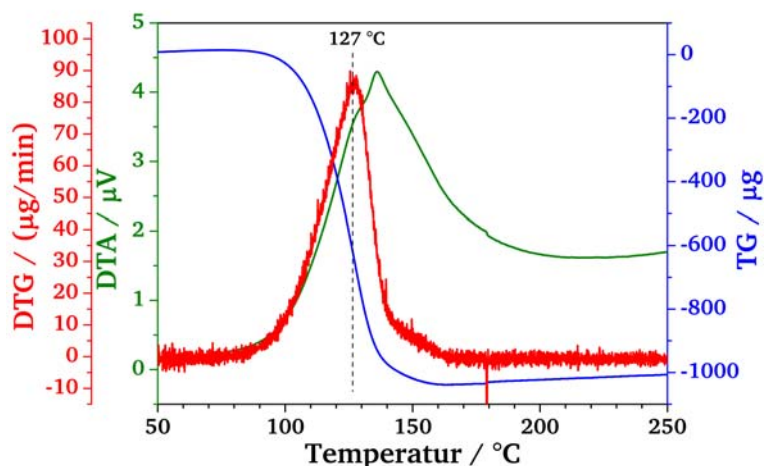


Abb. 5-19: Die Abbildung zeigt ein typisches Thermogramm der Reduktion von Silbercarbonat mit Wasserstoff. Die Einwaage betrug 5 mg, der Volumenstrom 100 mL min^{-1} ($\varphi_{\text{H}_2} = 10 \% (\text{L L}^{-1})$) und $\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$. Im DTG-Signal zeigt sich ein exothermer, mit Masseverlust verbundener Prozess bei $T_{\text{max}} = 127 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Das Thermogramm zeigt einen einzelnen Prozess bei $T_{\text{max}} = 127 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (vgl. Kap. 3.1.4, S. 35), der mit einer Masseabnahme von durchschnittlichen 18,1 % (kleiner für kleinere Heizraten) verbunden ist. Der Wert liegt zwischen dem theoretischen Masseverlust von 16 % für die Reduktion des Carbonats zu Silber(I)oxid und 21,8 % für die vollständige Reduktion zum Metall. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass sich das Carbonat nicht vollständig zersetzt; oder ein Teil des Sauerstoffs verbleibt in der Probe bzw. diffundiert erst bei höheren Temperaturen aus der Probe heraus.

Die Bestimmung der Aktivierungsenergie fand nach Gl. 3-30 mit Heizraten von $\beta = 0,6, 1, 2, 3, 5, 7, 10$ und 15 K min^{-1} statt. Die Aktivierungsenergie beträgt $E_a = 72 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Auftragung siehe Abb. 9-41). Die Keimbildung erfolgt zweidimensional (siehe Abb. 9-42).

5.2.4.4 Diskussion der TP-Reduktion mit Wasserstoff

Reaktionsnetz

Die wichtigste Erkenntnis der vorliegenden Versuche ist sicherlich, dass die Reduktion der untersuchten Silberverbindungen mit Wasserstoff offenbar *nicht* im gleichen Reaktionsnetz abläuft wie die thermische Zersetzung oder die Reduktionen mit Ethylen und Propylen (vgl. Abb. 3-11). Bei der Reduktion von Silber(I,III)oxid und Silbercarbonat wird *kein* nachweisbares Silber(I)oxid gebildet.

Bemerkenswert ist somit, dass das oft als „typisch“ bezeichnete Reduktionsmittel Wasserstoff (siehe Kap. 5.1) damit ein völlig anderes Reduktionsverhalten an den Tag legt als die organischen Reduktionsmittel. Der Grund sowohl für die großen Unterschiede in den Reaktionstemperaturen und Aktivierungsenergien zwischen den einzelnen Silberverbindungen als auch dafür, dass die Reduktionen alle in einem einzigen Schritt ablaufen, ist offenbar in der hohen Reaktivität von Wasserstoff zu suchen.

Alle Reaktionen beginnen bei tieferen Temperaturen als unter den anderen Gasatmosphären, sogar die Reduktion des Silbercarbonats beginnt früher (vgl. Abb. 5-20). Als Erklärungen ist vorstellbar, dass Wasserstoff als starkes Reduktionsmittel tatsächlich in der Lage ist, das Carbonat selbst zu reduzieren (vgl. Kap. 3.1.4).

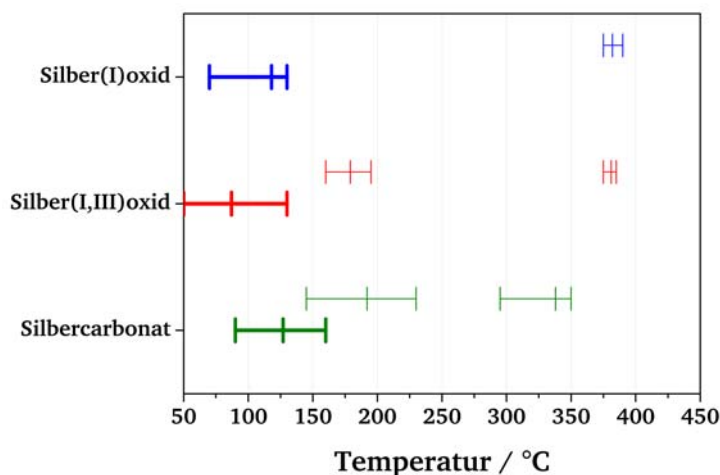


Abb. 5-20: Die Abbildung zeigt die Temperaturbereiche für die TP-Reduktion der untersuchten Verbindungen unter Wasserstoff. Die Balken zeigen jeweils Beginn, Ende und dazwischen die maximale Geschwindigkeit des Prozesses an. Die schmalen Balken zeigen die gleichen Daten für die thermische Zersetzung.

Aktivierungsenergien

Tab. 5-5: Die Aktivierungsenergien und Temperaturen der Prozesse bei $\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$ bei der TP-Reduktion verschiedener Silberverbindungen mit Wasserstoff.

Stoff	Prozess			
	Experiment		Literatur	
	$T_{\max} / ^\circ\text{C}$	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	$T_{\max} / ^\circ\text{C}$	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$
Silber(I)oxid	118	53 ± 4	75	44 - 63
Silber(I,III)oxid	87	49 ± 6	30	55 - 56
Silbercarbonat	127	72 ± 7	-	-

5.2.5 Untersuchungen zur Umwandlung von Silber(I)oxid zu Silber⁰

Einige Thermogramme zeigen im Anschluss an den Zersetzungs-/ Reduktionsprozess von Silber(I)oxid im TG-Signal eine lineare Masseabnahme (Abb. 5-21, blauer Pfeil), die auch als Plateau im DTG-Signal erkennbar ist (Abb. 5-21, roter Pfeil). Die Abb. 5-21 (thermische Zersetzung von Silbercarbonat unter Stickstoff bei $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$) steht exemplarisch dafür.

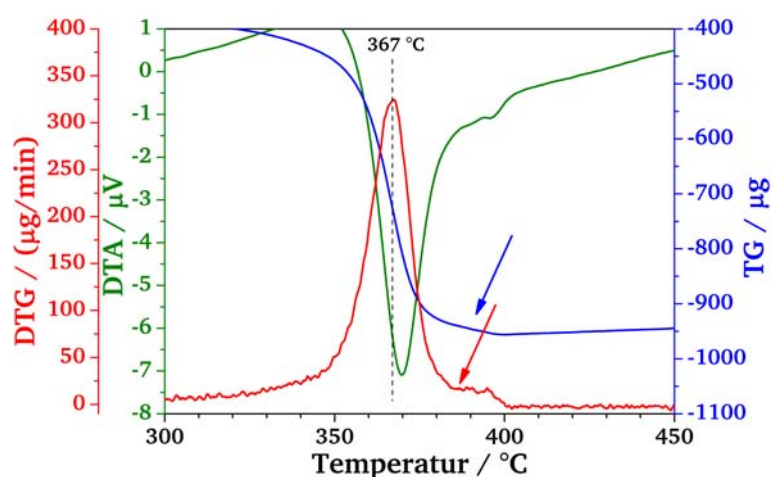


Abb. 5-21: Diese Abbildung zeigt das Thermogramm der thermischen Zersetzung von Silbercarbonat unter Stickstoff im Bereich von 300-450 °C. Die Einwaage betrug 5 mg, der Volumenstrom 100 mL min^{-1} und $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$. Bei $T_{\text{max}} = 367 \text{ °C}$ liegt der Peak der Zersetzung von Silber(I)oxid zu Silber. Unmittelbar folgt ein weiterer Prozess (siehe Pfeile).

Dieses Phänomen trat in unterschiedlichen Thermogrammen auf, bei allen Silberverbindungen und allen Gasatmosphären, aber immer beim Schritt der Umwandlung von Silber(I)oxid zu Silber⁰. Es trat besonders deutlich in Thermogrammen mit hohen Heizraten hervor. Der damit verbundene Masseverlust variiert zwischen 0,3 % (g g^{-1}) (Ag_2CO_3 unter N_2) und 2,8 % (g g^{-1}) (Ag_2CO_3 unter H_2).

Ein Vergleich mit den TPR-Versuchen (Kap. 5.1.1 und Kap. 5.1.2) legt nahe, dass Reaktionsprodukte freigesetzt werden, die aus der Probe heraus diffundieren. Die Tatsache, dass das Massesignal dieses Prozesses nahezu linear abnimmt (belegt durch das Plateau im DTG-Signal), unterstützt diese Vermutung.

Ein Verbleib von Sauerstoff in der Probe wurde bereits von BORONIN ET AL. und von EPLING ET AL. für die Zersetzung von Ag_2O zu Ag beschrieben. Die Autoren führen an, dass der Sauerstoff teilweise in das Silber als „subsurface oxygen“ eingebaut wird [BOR-98, EPL-98].

Für Kohlendioxid beispielsweise spricht, dass der Zerfall von Silbercarbonat – besonders bei hohen Heizraten – nicht immer vollständig abläuft. Zur näheren Untersuchung des Phänomens wurde eine Ausbauprobe verwendet.

5.2.5.1 Festkörperanalytik

Die thermische Zersetzung von Silbercarbonat unter Stickstoff wurde abgebrochen, um eine Ausbauprobe für Aufnahmen mit Raster-Elektronen-Mikroskopie (REM) und Energiedispersiver Röntgenanalytik (EDX, Energy Dispersive X-ray Analysis) zu erhalten. Als Abbruchtemperatur wurde 380 °C gewählt, da unter den gegebenen Bedingungen ($\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$) die Reduktion nur unvollständig abgeschlossen ist. Zum Vergleich diente eine vollständig reduzierte Probe.

Energiedispersive Röntgenanalytik

Schon mit bloßem Auge erkennt man unterschiedliche Bereiche auf der Ausbauprobe, die eine teils graue und teils schwarze Oberfläche aufweist. Die grauen Bereiche bestehen aus vollständig reduziertem Silber, wie die EDX-Untersuchungen belegen (0 % (mol mol⁻¹) Sauerstoff und 100 % (mol mol⁻¹) Silber, siehe Anhang, Kap. 9.3, Abb. 9-43); vollständig reduzierte Silberproben sind gleichfalls einheitlich grau gefärbt. Die schwarzen Bereiche gleichen optisch dem unreduzierten Silber(I)oxid. Die EDX belegt für diese Bereiche eine Stöchiometrie *zwischen* Silber(I)oxid und elementarem Silber (25,6 % (mol mol⁻¹) Sauerstoff und 74,4 % (mol mol⁻¹) Silber, siehe Anhang, Kap. 9.3, Abb. 9-44), so dass davon ausgegangen wird, dass beide Stoffe nebeneinander vorliegen.

Raster-Elektronen-Mikroskopie

Die folgenden REM-Aufnahmen zeigen Aufnahmen einer vollständig reduzierten Silberprobe (Abb. 5-22) und Aufnahmen von den verschiedenen Bereichen der Ausbauprobe (grauer Bereich: Abb. 5-23 und schwarzer Bereich: Abb. 5-24).

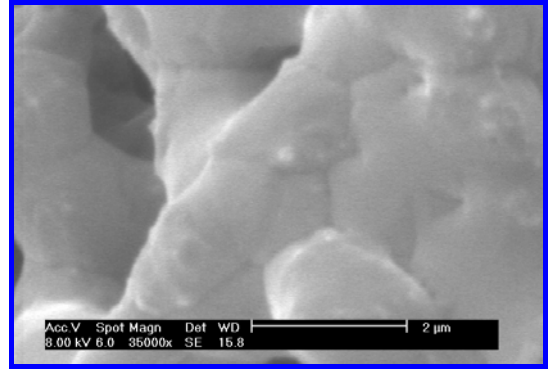
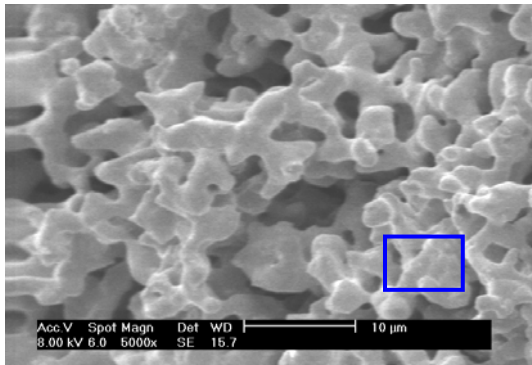


Abb. 5-22: *Links* ist die REM-Aufnahme einer vollständig reduzierten Silberprobe abgebildet (Längenskala 10 µm). Man erkennt die schwammartige Struktur von zusammengesinterten Partikeln mit Durchmessern von einigen Mikrometern.
Rechts sieht man einen vergrößerten Ausschnitt der linken Aufnahme (Längenskala 2 µm). Deutlich sind die Korngrenzen der gesinterten Partikel zu erkennen.

Die vollständig reduzierte Probe zeigt eine schwammartige Struktur. Deren Entstehung durch Sintern einzelner Körner ist noch erkennbar, da in der Vergrößerung Korngrenzen sichtbar werden.

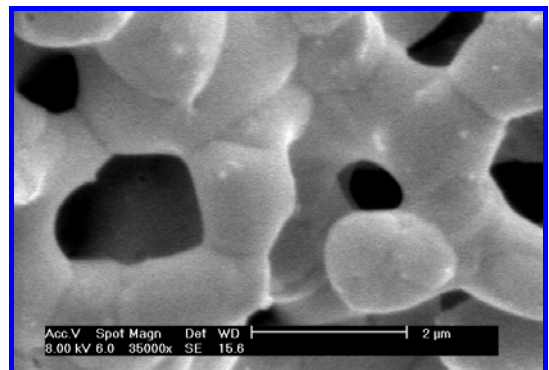
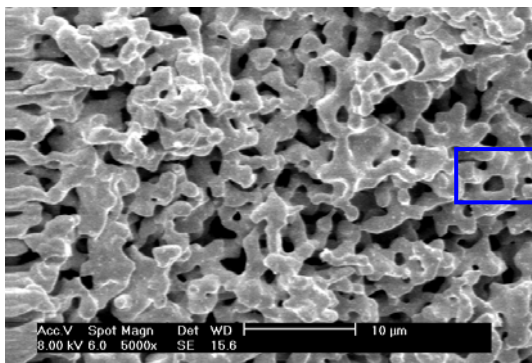


Abb. 5-23: *Links* ist die REM-Aufnahme eines grauen, fast vollständig reduzierten Bereichs der Ausbauprobe abgebildet (Längenskala 10 µm). Man sieht ähnlich wie in Abb. 5-22 eine schwammartige, allerdings deutlich feinere Struktur, deren Sinterprozess noch nicht abgeschlossen ist.
Rechts sieht man einen vergrößerten Ausschnitt der linken Aufnahme (Längenskala 2 µm). Man kann deutlich einzelne Körner unterscheiden, die miteinander verbunden sind.

Die Abbildung des fast vollständig reduzierten Bereichs zeigt wie die totalreduzierte Probe eine schwammartige, jedoch viel feinere Struktur. Sie macht den Abschluss der Reduktion deutlich: das Wachstum und Sintern von Silber⁰-Körnern.

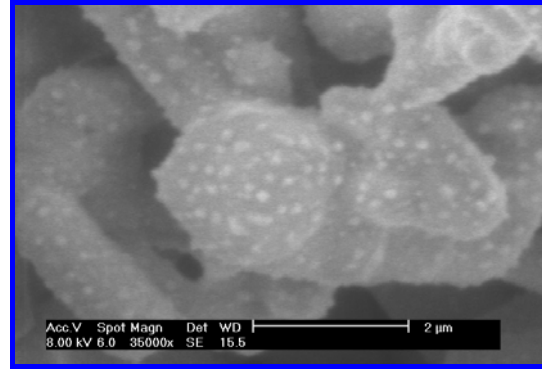
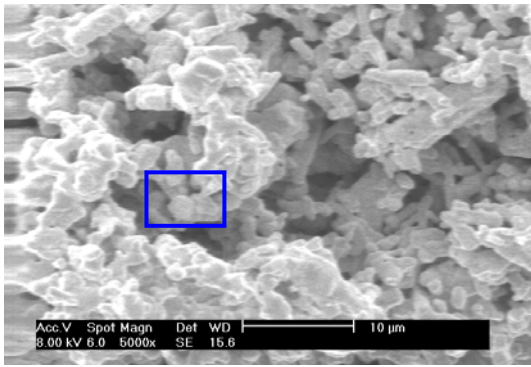


Abb. 5-24: *Links* ist die REM-Aufnahme eines schwarzen, noch fast vollständig oxidierten Bereichs der Ausbauprobe dargestellt (Längenskala 10 µm). Man sieht eine dichte Struktur von Schuppen und Stäbchen.

Rechts sieht man einen vergrößerten Ausschnitt der linken Aufnahme (Längenskala 2 µm). Sehr auffällig sind Partikel auf der Oberfläche, deren Durchmesser im Nanometer-Bereich liegen. Dabei handelt sich um frisch reduzierte Silberkristallite.

Die erst teilreduzierte Probe unterscheidet sich in ihrem Aussehen stark von den (fast) vollständig reduzierten Proben: man erkennt eine dichte Struktur aus Schuppen und Stäbchen, auf deren Oberflächen die Vergrößerung frisch reduzierte Silberkristallite im Nanometer-Bereich offenbart.

5.2.5.2 Diskussion

Die in Abb. 5-24 erkennbaren Nano-Partikel stellen sicherlich das interessanteste Ergebnis des Abbruchversuchs dar. Diese Silberphase ist analog zur aktiven Phase des technischen Katalysators (Silber im Nanometer-Bereich auf Aluminiumoxid, siehe Abb. 3-2) sehr gut als Katalysator für die Partialoxidation von Ethylen geeignet.

5.3 Pyrometrie

Die Pyrometrie erlaubt Temperaturmessungen an einer Probe unter In-Situ-Bedingungen, und zwar unter Umgehung des störenden Einflusses, den beispielsweise ein Thermoelement auf die ablaufenden Reaktionen haben könnte. An einem Katalysator können so etwa Temperaturunterschiede zwischen Betrieb unter Inert- oder Reaktionsgas, also vor, während und nach einer Reaktion nachgewiesen werden. Zur Vermessung eines Stoffes muss der Emissionsgrad bekannt sein (Bestimmung des Emissionsgrades siehe Kap. 4.4.5).

5.3.1 Messungen am technischen Katalysator

Zur Bestätigung der Funktionsweise des Pyrometers und seiner Kalibrierung wurde der technische EO-Katalysator eingesetzt, der bereits für Untersuchungen in vorangegangenen Arbeiten gedient hatte ([GRI-00, DRO-02], vgl. Kap. 3.1.1.2). Die Temperatur dieses Katalysators wurde unter Stickstoff/Ethylen (Inertgas) und Stickstoff/Ethylen/Sauerstoff (Reaktionsgas) beobachtet. Ethylen als IR-aktives Gas wurde in konstanter Konzentration zudosiert, um den Transmissionsgrad der Gasphase zwischen Probe und Sensor konstant zu halten (vgl. Kap. 3.4.2). Der aufgezeichnete Temperaturverlauf ist in Abb. 5-25 dargestellt.

Die Reaktormesszelle wurde isotherm bei ca. 200 °C betrieben. Nach dem Umschalten des Reaktionsgases wurde eine Temperatursteigerung an der Katalysatoroberfläche von ca. 3 K verzeichnet, bei Erhöhung der Sauerstoff-Konzentration stieg die Temperatur noch einmal um etwa 0,5 K. Der Temperaturanstieg fand seine Ursache in der Exothermie der ablaufenden Reaktionen und verschwand, als wieder auf Inertgas umgeschaltet wurde. Der Unterschied in den Signalen unter Inertgas vor und nach dem Reaktionsgas resultierte aus einer von der Temperatursteuerung der Reaktormesszelle aufgeprägten Drift.

Die Möglichkeit, berührungslos solche geringe Temperaturunterschiede messen zu können, zeigt das enorme Potenzial der Pyrometrie in der heterogenen Katalyse.

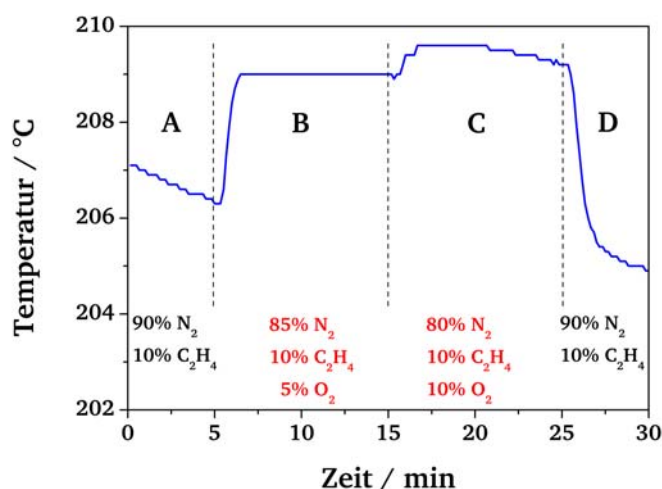


Abb. 5-25: Mit dem Pyrometer aufgenommener Temperaturverlauf des technischen Katalysators unter verschiedenen Gasatmosphären und isothermen Bedingungen ($\varepsilon = 0,801$, 100 ml min^{-1} , 1 bar, 200°C). Nach Behandlung des Katalysators mit einem Inertgas (Bereich A, 10 % (L L^{-1}) Ethylen, 90 % (L L^{-1}) Stickstoff) wurde auf eine erste Reaktionsgasmischung umgeschaltet (Bereich B, 10 % (L L^{-1}) Ethylen, 5 % (L L^{-1}) Sauerstoff, 85 % (L L^{-1}) Stickstoff), dann auf eine zweite (Bereich C, 10 % (L L^{-1}) Ethylen, 10 % (L L^{-1}) Sauerstoff, 80 % (L L^{-1}) Stickstoff), abschließend wieder auf das Inertgas (Bereich D).

5.3.2 Instationäre Messungen: Pyrometer-DTA

Die Bestimmung der absoluten Temperatur bereitet immer dann Schwierigkeiten, wenn sich der Emissionsgrad der Probe im betrachteten Bereich wesentlich ändert. Dieser Fall tritt beispielsweise bei Veränderungen der Oberflächeneigenschaften – etwa durch chemische Prozesse – auf. Die folgende Abbildung verdeutlicht dies für die thermische Zersetzung von Silbercarbonat. Zum Vergleich ist die mit reinem Kaliumbromid bestimmte Temperaturrampe aufgeführt.

Zu erkennen sind drei Veränderungen des Emissionsverhaltens der Probe, die sich durch Abweichungen im Signalverlauf äußern und auf chemische Prozesse zurückzuführen sind. Als Emissionsgrad war ein Wert von $\varepsilon = 0,580$ eingestellt, der für die vollständig reduzierte Probe, nicht aber für Silbercarbonat gilt. Daher decken sich die Kurven von Probe und Referenz nur im oberen Temperaturbereich. Für alle anderen Bereiche ist das aufgezeichnete Signal folglich *nicht* identisch mit der realen Probestemperatur. Allerdings liefert die Betrachtung der Abweichungen des Signalverlaufs andere wertvolle Informationen. Die in Abb. 5-27 gezeigte Differenzierung der beiden Verläufe verdeutlicht dies.

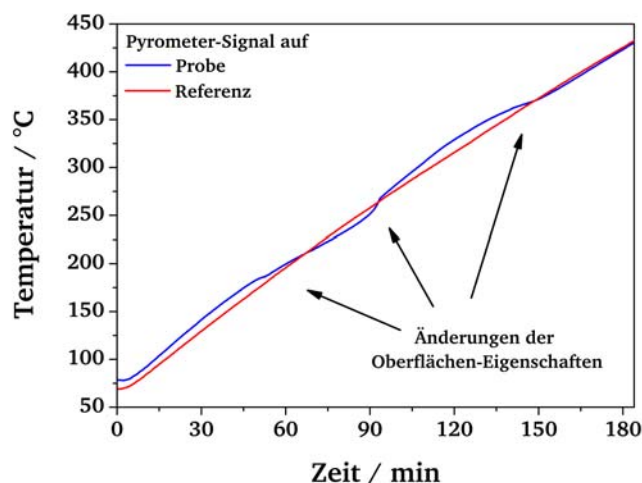


Abb. 5-26: Pyrometrisch bestimmte Temperaturverläufe von KBr ($\varepsilon = 0,342$, rot) und Silbercarbonat ($\varepsilon = 0,580$, blau) bei gleicher Heizrate ($\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$). Starke Änderungen im Signal der Probe zeigen eine Veränderung des Emissionsgrads an, hervorgerufen durch Änderung der Oberflächeneigenschaften.

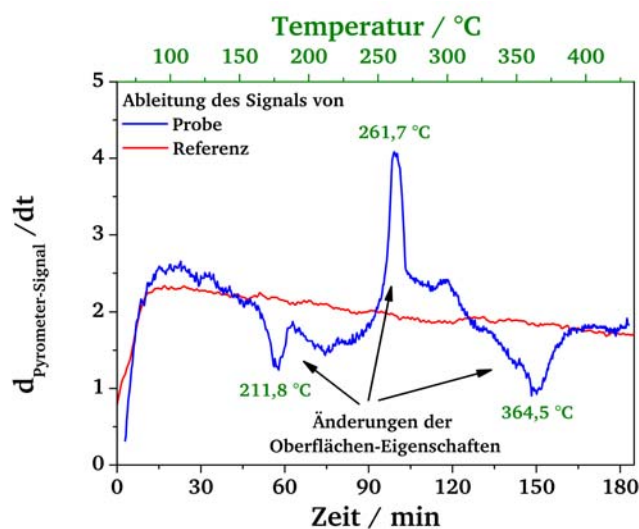


Abb. 5-27: Die Ableitungen nach der Zeit für die in Abb. 5-26 gezeigten Temperaturverläufe (blau: Probe, rot: Referenz) in der Zeitebene (schwarze Abszisse). Durch die Transformation in die Temperaturebene (grüne Abszisse) können den Prozessen Temperaturen zugeordnet werden (thermische Zersetzung von Silbercarbonat, $\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$).

Erwartungsgemäß liegt die Ableitung des Temperaturverlaufs der Referenz bei ca. 2 K min^{-1} , entsprechend der aufgeprägten Heizrate. Im Signalverlauf der Probe hingegen zeichnen sich drei Prozesse (212 °C, 262 °C, 365 °C) ab. Für die Transformation der Messdaten von der Zeitebene (schwarze Abszisse) in die Temperaturebene (grüne Abszisse) wird der

Temperaturverlauf der KBr-Referenz herangezogen (vgl. Abb. 4-18 und Abb. 5-26). Damit lässt sich jedem der Prozesse eine Temperatur zuordnen. Die Kurve erinnert an ein DTA-Signal wie bei der thermischen Zersetzung von Silbercarbonat (vgl. Kap. 5.2.1.4) über Silber(I)oxid ($T_{max} = 192\text{ °C}$ bei $\beta = 2\text{ K min}^{-1}$) zu elementarem Silber ($T_{max} = 338\text{ °C}$ bei $\beta = 2\text{ K min}^{-1}$); die Kurve wird daher im Folgenden als Pyrometer-DTA-Kurve bezeichnet. Sie weist einen weiteren Prozess auf (262 °C), der auf Ausheilen von Gitterstörungen nach dem Zerfall zu Silber(I)oxid zurückzuführen ist. Im Gegensatz zur echten DTA darf aus der hier gezeigten Kurve allerdings nicht auf Endo- oder Exothermie der ablaufenden Vorgänge geschlossen werden.

Unter der Annahme, dass die Änderung des Emissionsgrades mit der Reaktionsgeschwindigkeit korreliert, ein Peak in der Ableitung also die maximale Reaktionsgeschwindigkeit anzeigt, wird durch Variation der Heizrate die kinetische Auswertung der Versuche möglich. Die Pyrometer-DTA-Kurven befinden sich im Anhang (siehe Kap. 9.5.1). Die Temperatur des zweiten Prozesses variiert mit veränderter Heizrate nicht, weshalb keine Aktivierungsenergie bestimmt wurde. Für die anderen Prozesse wurden nach Gl. 3–30 Werte von $E_a = 88\text{ kJ mol}^{-1}$ für den ersten und 100 kJ mol^{-1} für den zweiten Prozess bestimmt (Auftragung des TP-ARRHENIUS-Plots siehe Abb. 9-50).

5.4 DRIFTS/Pyrometer-DTA – Simultane instationäre Messungen

Die in Kap. 5.3 gezeigten Pyrometer-Messungen wurden zwar in der DRIFTS-Reaktormesszelle, allerdings nicht simultan, also ohne entsprechende spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. In diesem Kapitel werden die Experimente vorgestellt, die mit simultaner DRIFTS/Pyrometer-DTA durchgeführt wurden. Dabei kam der DRIFTS-Versuchsaufbau zum Einsatz, der um eine berührungslose Temperaturmessung erweitert worden war (siehe Kap. 4.3 und 4.4). Es wurden Versuche zur thermischen Zersetzung von Silbercarbonat sowie die TP-Reduktion von Silbercarbonat unter Ethylen, Propylen und Wasserstoff durchgeführt (Versuchsbedingungen siehe Kap. 4.3.4). Damit sollten Erkenntnisse zum Verhalten der Carbonat-Struktur unter den entsprechenden Bedingungen erzielt und mit kinetischen Aussagen verknüpft werden.

5.4.1 Instationäre Messungen

Für simultane Versuche ist der Signalverlauf der Probe nicht kontinuierlich, sondern wird bei jeder Drehung des Probentellers auf die Referenz (zur Aufnahme eines Hintergrundspektrums für die DRIFTS) kurzzeitig durch die Unterschiede im Emissionsverhalten von Probe und Referenz unterbrochen bzw. abgelenkt. Bei der Auswertung eines solchen, in Abb. 5-28 gezeigten Signalverlaufs (thermische Zersetzung von Silbercarbonat) müssen diese Ablenkungen berücksichtigt und korrigiert werden.

Die Korrektur erfolgt mit Hilfe eines EXCEL-Makros (Makro siehe Anhang, Kap. 9.8), das die Kurve durch Differenzbildung von zwei aufeinander folgenden Messwerten auf Stetigkeit untersucht und die durch Probendrehung nach unten abweichenden Werte durch lineare Interpolation ersetzt. Die Gerade wird dazu zwischen dem letzten stetigen Wert vor der Abweichung und dem ersten Wert nach der Abweichung gebildet. Die so erhaltene Kurve (Abb. 5-29, blaue Kurve) kann – analog Kap. 5.3.2 – zur kinetische Auswertung differenziert und in die Temperaturebene transformiert werden. Man erhält so wieder eine Pyrometer-DTA-Kurve (siehe Abb. 5-29, rote Kurve).

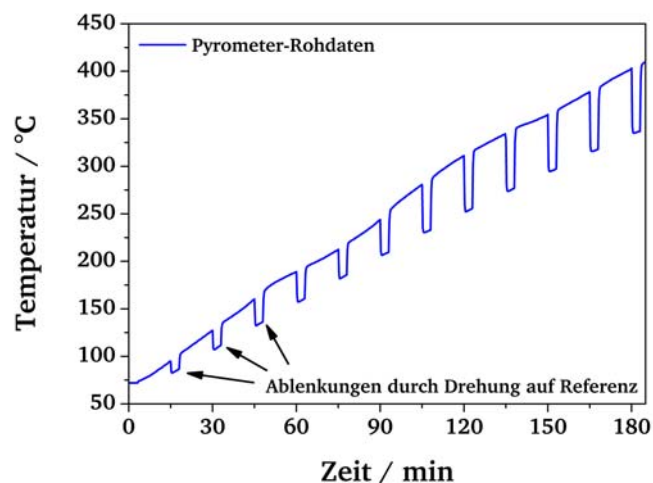


Abb. 5-28: Verlauf der vom Pyrometer während einer simultanen Messung aufgezeichneten Rohdaten (thermische Zersetzung von Silbercarbonat, $\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$). Die Abweichungen nach unten des sonst stetigen Kurvenverlaufs werden verursacht durch die Drehung des Probentellers auf die Referenz, von der während dieser Zeit ein Hintergrundspektrum aufgenommen wird.

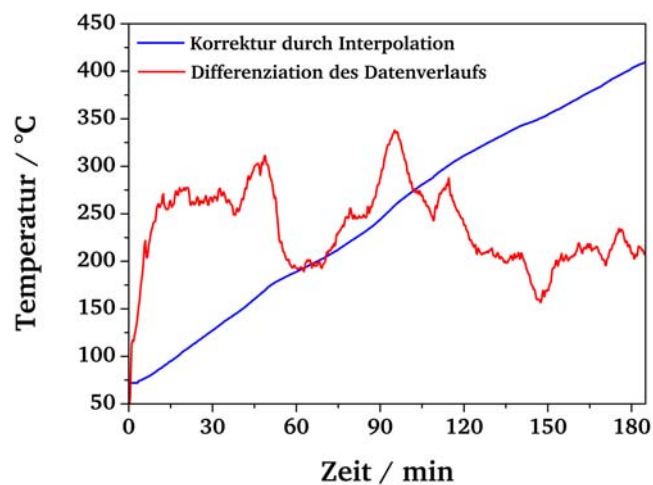


Abb. 5-29: Datenverlauf (blau) und dessen Ableitung (rot) nach Korrektur der Abweichungen durch lineare Interpolation (thermische Zersetzung von Silbercarbonat, $\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$). Die blaue Kurve kann in die Temperaturebene transformiert und kinetisch ausgewertet werden.

5.4.2 Thermische Zersetzung von Silbercarbonat

Abb. 5-30 zeigt beispielhaft für das thermische Zersetzungsverhalten von Silbercarbonat die Veränderung des Peaks bei 1072 cm^{-1} und die erste Ableitung des Kurvenverlaufs ($\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$). Die übrigen Auftragungen findet man in Kap. 9.4.1.

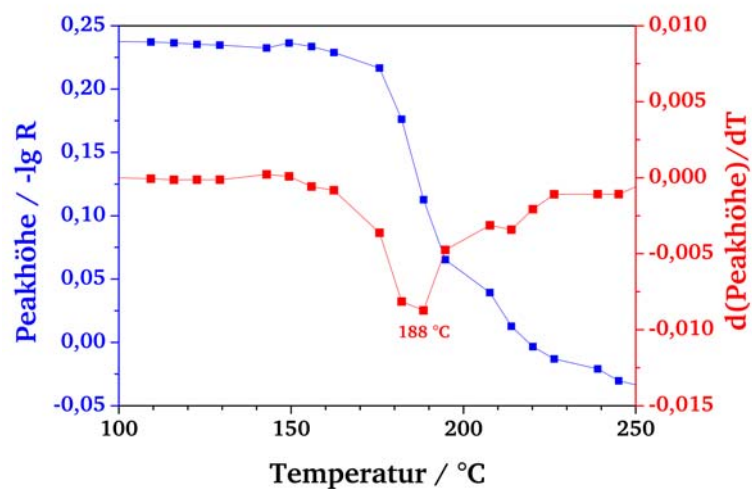


Abb. 5-30: Verschwinden des 1072 cm^{-1} Peaks im DRIFT-Spektrum bei der thermischen Zersetzung von Silbercarbonat unter Stickstoff bei $\beta = 2\text{ K min}^{-1}$ (blaue Linie). Die erste Ableitung (rot) zeigt einen Prozess mit einem Maximum bei 188 °C .

Die Intensität des Peaks zeigt ein normales Abklingverhalten für das Verschwinden der Carbonat-Struktur. In der Ableitung ist ein Minimum bei ca. 188 °C zu erkennen, das die maximale Reaktionsgeschwindigkeit anzeigt.

Abb. 5-31 zeigt für die thermische Zersetzung von Silbercarbonat das durch simultane Messung erhaltene Diagramm der Pyrometer-DTA ($\beta = 2\text{ K min}^{-1}$). Die Diagramme aller Heizraten befinden sich im Anhang (Kap. 9.6.1).

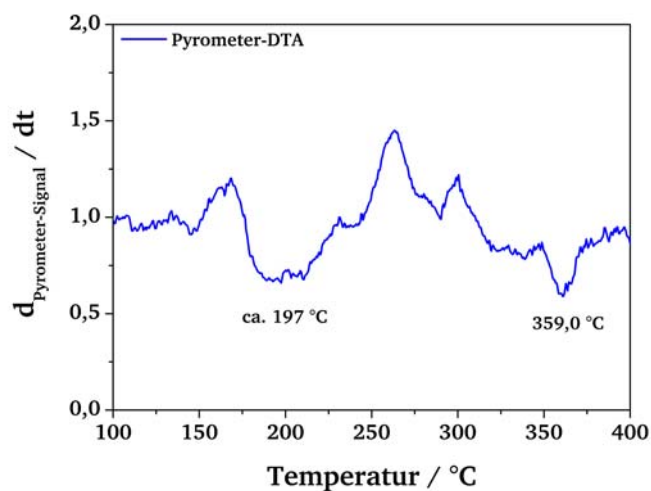


Abb. 5-31: Die Abbildung zeigt eine Pyrometer-DTA-Kurve der Zersetzung von Silbercarbonat ($\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$). Die Einwaage betrug 200 mg (Verreibung von 5 % (g g^{-1}) Ag_2CO_3 in KBr), der Volumenstrom 100 mL min^{-1} . Man erkennt zwei Prozesse bei $T_{\text{max}} = 197 \text{ °C}$ und $T_{\text{max}} = 359 \text{ °C}$.

Man sieht zwei Prozesse bei $T_{\text{max}} = 197 \text{ °C}$ und $T_{\text{max}} = 359 \text{ °C}$, die relativ breit ausgeprägt sind und deren maximale Temperaturen daher nur schwer zuzuordnen sind. Der simultan durchgeführte DRIFTS-Versuch zeigt einen Abbau der Carbonat-Struktur in einem Bereich um $T_{\text{max}} = 188 \text{ °C}$ (siehe Abb. 5-30) und stimmt daher mit dem hier gefundenen ersten Prozess überein. Der zweite Prozess, die Umwandlung des Silber(I)oxids zu elementarem Silber, ist mit dem verwendeten MCT-Detektor nicht nachweisbar (siehe Kap. 4.3.4).

Die thermische Zersetzung von Silbercarbonat erfolgte mit Heizraten von $\beta = 1, 1,5, 2, 3, 5$ und 10 K min^{-1} . Für die beiden Prozesse wurden nach Gl. 3–30 Aktivierungsenergien von $E_a = 81 \text{ kJ mol}^{-1}$ (nicht simultane Pyrometer-DTA: 88 kJ mol^{-1}) und 136 kJ mol^{-1} (nicht simultane Pyrometer-DTA: 100 kJ mol^{-1}) bestimmt (TP-ARRHENIUS-Plots siehe Abb. 9-53).

5.4.3 Reduktion von Silbercarbonat mit Ethylen

Für die Reduktion von Silbercarbonat mit Ethylen findet man in Abb. 5-32 exemplarisch die Veränderung des Peaks bei 1072 cm^{-1} (blau) mit der ersten Ableitung (rot) ($\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$).

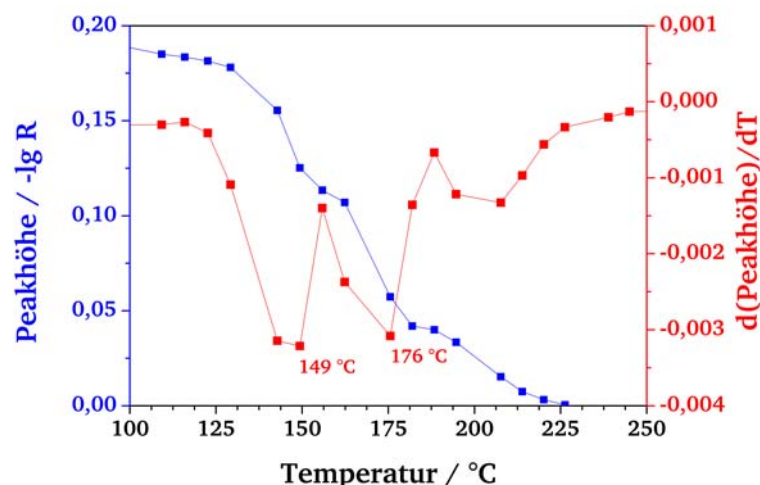


Abb. 5-32: Verschwinden des 1072 cm^{-1} Peaks im DRIFT-Spektrum bei der Reduktion von Silbercarbonat mit Ethylen ($\varphi_{\text{Ethylen}} = 10\text{ \% (L L}^{-1}\text{)}$) bei $\beta = 2\text{ K min}^{-1}$ (blaue Linie). In der ersten Ableitung (rot) finden sich zwei Peaks bei ca. $149\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $176\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Man erkennt zwei Schritte mit maximalen Reaktionsgeschwindigkeiten bei $149\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $176\text{ }^{\circ}\text{C}$. Von diesen sollte mittels DRIFTS theoretisch nur der erste nachweisbar sein, bei dem Silbercarbonat zum Silber(I)oxid übergeht. Offensichtlich erfolgt der erste Reduktionsschritt jedoch nicht vollständig, so dass in der DRIFTS auch der zweite Schritt sichtbar wird: neben der Umwandlung von Silber(I)oxid zu Silber⁰ wird noch vorhandenes Silbercarbonat umgesetzt. Die (in Abb. 5-32 annähernd gleiche) Intensität der Peaks liefert aber keine Hinweise auf die Menge des pro Schritts umgesetzten Carbonates, da für eine Quantifizierung eine Umrechnung der Spektren nach KUBELKA UND MUNK vorgenommen werden muss (siehe Kap. 3.3.2.1).

Die beiden in Abb. 5-32 gezeigten Reaktionsschritte sind auch in dieser Auftragung sichtbar. Ferner ist eine Quantifizierung möglich: der Peak verliert im ersten Schritt ca. zwei Drittel und im zweiten Schritt das übrige Drittel an Höhe. Das bedeutet, dass etwa 33 % des Silbercarbonates bis zur vollständigen Zersetzung bestehen bleiben. Im Vergleich der beiden Auftragungen wird auch die Besonderheit der DRIFTS deutlich, dass schwache Banden vergleichsweise stark hervortreten (vgl. Abb. 3-19 in Kap. 3.3.2.1).

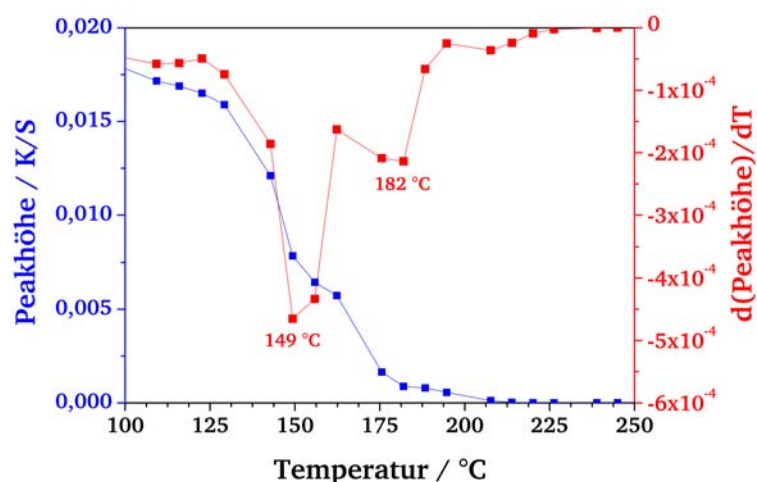


Abb. 5-33: Verschwinden des 1072 cm^{-1} Peaks im DRIFT-Spektrum bei der Reduktion von Silbercarbonat mit Ethylen nach KUBELKA UND MUNK ($\varphi_{\text{Ethylen}} = 10\text{ \% (L L}^{-1}\text{)}$) bei $\beta = 2\text{ K min}^{-1}$ (blaue Linie). In der ersten Ableitung (rot) finden sich zwei Peaks bei ca. 149 °C und 182 °C .

In Abb. 5-34 ist die Auftragung der Pyrometer-DTA für die Reduktion von Silbercarbonat mit Ethylen gezeigt. Alle Auftragungen sind im Anhang zu finden (Kap. 9.6.2).

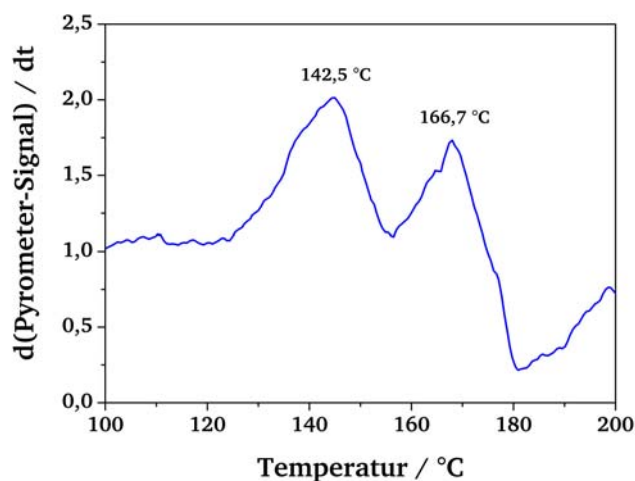


Abb. 5-34: Die Abbildung zeigt eine Pyrometer-DTA-Kurve der Reduktion von Silbercarbonat mit Ethylen. Die Einwaage betrug 200 mg (Verreibung von $5\text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ Ag_2CO_3 in KBr), der Volumenstrom 100 mL min^{-1} ($\varphi_{\text{Ethylen}} = 10\text{ \% (L L}^{-1}\text{)}$) und $\beta = 2\text{ K min}^{-1}$. Man erkennt zwei Prozesse bei $T_{\text{max}} = 143\text{ °C}$ und $T_{\text{max}} = 167\text{ °C}$.

Zwei Prozesse sind sichtbar ($T_{\text{max}} = 143\text{ °C}$ und $T_{\text{max}} = 167\text{ °C}$). Zur Bestimmung der Peaks wurden sie entfaltet (Anpassung an GAUß-Verteilung mittels Peak Fitting Modul, ORIGINPRO 7.0). Die zwei Prozesse stimmen mit der simultanen DRIFTS (149 °C und 176 °C) überein.

Für die Berechnung von Aktivierungsenergien nach Gl. 3–30 wurden Versuche mit Heizraten von $\beta = 1, 1,5, 2, 3, 5$ und 10 K min^{-1} durchgeführt und Werte von $E_a = 62 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $E_a = 107 \text{ kJ mol}^{-1}$ gefunden (TP-ARRHENIUS-Plots siehe Abb. 9-57).

5.4.4 Reduktion von Silbercarbonat mit Propylen

In Abb. 5-35 ist beispielhaft für die Reduktion von Silbercarbonat mit Propylen die Veränderung des Peaks bei 1072 cm^{-1} und die erste Ableitung des Kurvenverlaufs gezeigt ($\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$). Die übrigen Auftragungen siehe Kap. 9.4.3.

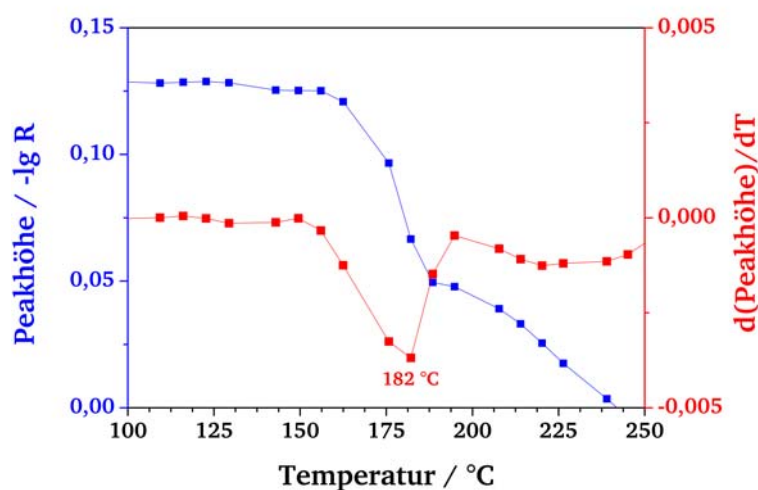


Abb. 5-35: Verschwinden des 1072 cm^{-1} Peaks im DRIFT-Spektrum bei der Reduktion von Silbercarbonat mit Propylen ($\varphi_{\text{Propylen}} = 10 \% (\text{L L}^{-1})$) bei $\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$ (blaue Linie). In der ersten Ableitung (rot) findet sich ein Prozess bei ca. 182 °C .

Die Reduktion mit Propylen läuft mit maximaler Geschwindigkeit bei 182 °C ab. Es ist nur ein Prozess erkennbar, der sich über einen großen Temperaturbereich erstreckt.

Ein für die Reduktion von Silbercarbonat mit Propylen typisches Pyrometer-DTA-Diagramm ist in Abb. 5-36 ein gezeigt. Alle übrigen Diagramme findet man im Anhang (Kap. 9.6.3).

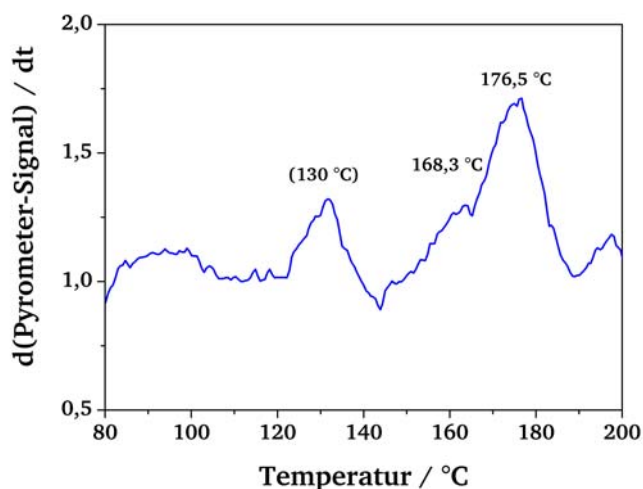


Abb. 5-36: Die Abbildung zeigt eine Pyrometer-DTA-Kurve der Reduktion von Silbercarbonat mit Propylen. Die Einwaage betrug 200 mg (Verreibung von 5 % (g g^{-1}) Ag_2CO_3 in KBr), der Volumenstrom 100 mL min^{-1} ($\varphi_{\text{Propylen}} = 10 \% (\text{L L}^{-1})$) und $\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$. Man erkennt im DTG-Signal zwei Prozesse bei $T_{\text{max}} = 168^\circ\text{C}$ und $T_{\text{max}} = 177^\circ\text{C}$.

Das Diagramm zeigt einen Peak bei 177°C und eine Schulter bei 168°C . Der Peak bei ca. 130°C tritt bei anderen Versuchen dieser Reihe nicht auf und wird daher in der weiteren Auswertung vernachlässigt. Durch Entfaltung der Prozesse über Anpassung an eine GAUß-Verteilung konnten zwei überlagerte Prozesse bei 168°C und 177°C bestimmt werden (mittels Peak Fitting Modul von ORIGINPRO 7.0). In Übereinstimmung mit diesem Ergebnis findet man in den simultan aufgenommenen DRIFT-Spektren einen breiten Prozess mit Maximum bei 182°C .

Zur Berechnung von Aktivierungsenergien nach Gl. 3–30 wurde eine Heizraten-Variation durchgeführt ($\beta = 1, 1,5, 2, 3, 5$ und 10 K min^{-1}). Es wurden Werte von $E_a = 108 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $E_a = 164 \text{ kJ mol}^{-1}$ ermittelt (TP-ARRHENIUS-Plots siehe Abb. 9-61).

5.4.5 Reduktion von Silbercarbonat mit Wasserstoff

Abb. 5-37 zeigt beispielhaft für die Reduktion von Silbercarbonat mit Wasserstoff die Veränderung des Peaks bei 1072 cm^{-1} und die erste Ableitung des Kurvenverlaufs ($\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$). Alle Diagramme siehe Kap. 9.4.4.

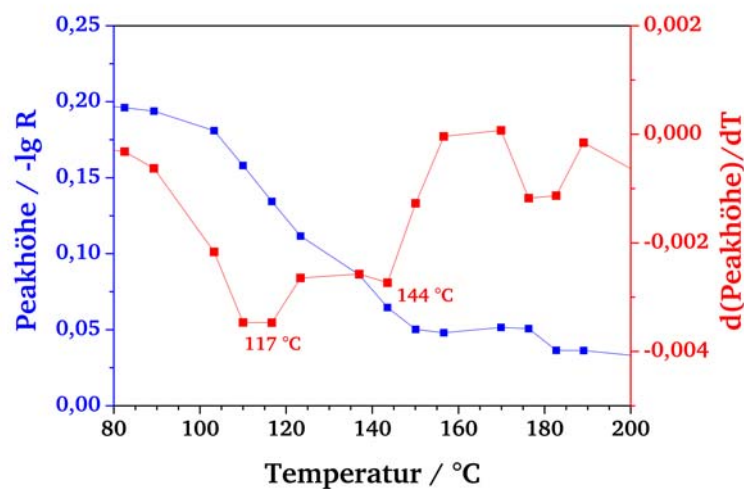


Abb. 5-37: Verschwinden des 1072 cm^{-1} Peaks im DRIFT-Spektrum bei der Reduktion von Silbercarbonat mit Wasserstoff bei $\beta = 2\text{ K min}^{-1}$ (blaue Linie). In der ersten Ableitung (rot) findet sich ein Prozess: bei 117 °C und ein weiterer bei 144 °C , bei dem die Reduktionen stattfinden.

Es sind hier zwei Prozesse erkennbar, bei 117 °C und 144 °C . Obwohl mittels DRIFTS theoretisch nur der erste Reduktionsschritt (Silbercarbonat zu Silber(I)oxid) sichtbar sein sollte, erfolgt die vollständige Umsetzung des Carbonats (wie in der oben betrachteten Ethylen-Versuchsreihe) offenbar erst mit dem zweiten Reduktionsschritt (Silber(I)oxid zu Silber⁰).

In Abb. 5-38 ist ein typisches Pyrometer-DTA-Diagramm für die Reduktion von Silbercarbonat mit Wasserstoff gezeigt. Die übrigen Diagramme findet man im Anhang (Kap. 9.6.4).

Das Diagramm zeigt zwei Peaks bei 115 °C und 144 °C . Auch die simultane DRIFTS weist für diese Versuchsreihe zwei Prozesse bei diesen Temperaturen auf.

Für die Berechnung von Aktivierungsenergien Gl. 3–30 wurden Versuche mit verschiedenen Heizraten ($\beta = 1, 1,5, 2, 3, 5$ und 10 K min^{-1}) durchgeführt. Aus den TP-ARRHENIUS-Plots gehen Werte von $E_a = 26\text{ kJ mol}^{-1}$ und $E_a = 46\text{ kJ mol}^{-1}$ hervor (siehe Abb. 9-65).

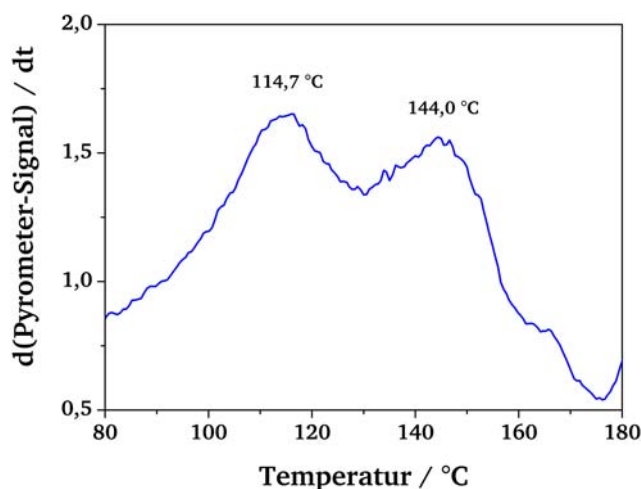


Abb. 5-38: Die Abbildung zeigt eine Pyrometer-DTA-Kurve der Reduktion von Silbercarbonat mit Wasserstoff. Die Einwaage betrug 200 mg (Verreibung von 5 % (g g⁻¹) Ag₂CO₃ in KBr), der Volumenstrom 100 mL min⁻¹ ($\varphi_{\text{Wasserstoff}} = 10 \text{ \% (L L}^{-1}\text{)}$) und $\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$. Man erkennt zwei Prozesse bei $T_{\text{max}} = 115 \text{ °C}$ und $T_{\text{max}} = 144 \text{ °C}$.

5.4.6 Diskussion der simultanen Messungen

Die Ergebnisse der DRIFTS/Pyrometer-DTA zeichnen ein schlüssiges Bild von den Abläufen der thermischen Zersetzung sowie der Reduktion von Silbercarbonat mit Ethylen, Propylen und Wasserstoff.

Der Abbau der Probe erfolgt unter jeder Gasatmosphäre (auch Wasserstoff!) in zwei Schritten, die in der Pyrometer-DTA erkennbar werden. Für den jeweils ersten Schritt zeigt die DRIFTS eine starke Abnahme der Carbonat-Struktur; unter Ethylen und Wasserstoff bleibt die Carbonatstruktur teilweise sogar bis zur vollständigen Zersetzung der Zwischenstufe erhalten, unter Propylen lassen sich die beiden Schritte durch Entfaltung über Anpassung an eine GAUß-Verteilung trennen. Damit wird die bekannte Reaktionsfolge von Silbercarbonat über Silber(I)oxid zu elementarem Silber bestätigt. Die mit DRIFTS und Pyrometer-DTA gemessenen Temperaturbereiche und die Temperaturen maximaler Reaktionsgeschwindigkeit aller Vorgänge sind dabei sehr ähnlich, wie die folgende Abbildung zeigt.

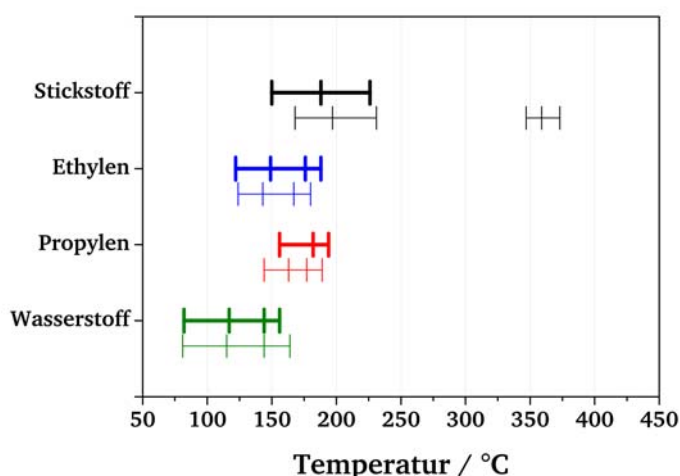


Abb. 5-39: Die Abbildung zeigt die Temperaturbereiche und Temperaturen maximaler Reaktionsgeschwindigkeit für die Zersetzung/TP-Reduktionen von Silbercarbonat unter verschiedenen Gasatmosphären. Die Balken zeigen jeweils Beginn, Ende und dazwischen die maximale Geschwindigkeit des Prozesses an. Die breiten Balken zeigen die Daten aus der DRIFTS-Messungen, die schmalen die aus der Pyrometer-DTA.

Die Datenpunkte der DRIFTS liegen auf der Temperaturskala ca. 6 K auseinander (für Messungen mit $\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$). Aufgrund der großen Differenz zwischen den Datenpunkten sind die Temperaturen der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit nicht mit der nötigen Genauigkeit bestimmbar. Auch die Temperaturbereiche lassen sich daher nur mit entsprechender Unschärfe angeben. Damit kann trotz Variation der Heizraten kein vertrauenswürdiger TP-ARRHENIUS-Plot erstellt werden; eine Auswertung mit dem Ziel der Bestimmung kinetischer Parameter ist daher mit den Ergebnissen der DRIFTS nicht zielführend.

Mit Hilfe der Pyrometer-DTA, die über eine wesentlich höhere Auflösung als die DRIFTS verfügt, konnten die Maxima wesentlich genauer bestimmt und somit für alle Zersetzungs- und Reduktionsschritte Aktivierungsenergie berechnet werden. Die nachstehende Tabelle enthält alle Ergebnisse der simultanen Experimente.

Tab. 5-6: Die mittels DRIFTS/Pyrometer-DTA bestimmten Temperaturen der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit und Aktivierungsenergien der einzelnen Prozesse bei der thermischen Zersetzung sowie Reduktion von Silbercarbonat mit Ethylen, Propylen und Wasserstoff ($\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$).

Silbercarbonat		1. Prozess		2. Prozess	
Gas	Methode	$T_{max} / ^\circ\text{C}$	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	$T_{max} / ^\circ\text{C}$	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$
Stickstoff	DRIFTS	188	81 ± 20	-	136 ± 16
	Pyrometer-DTA	197		359	
	(nicht simultan)	212		365	100 ± 12
Ethylen	DRIFTS	149	62 ± 10	176	107 ± 8
	Pyrometer-DTA	143		167	
Propylen	DRIFTS	-	108 ± 33	182	164 ± 18
	Pyrometer-DTA	168		177	
Wasserstoff	DRIFTS	117	26 ± 1	144	46 ± 4
	Pyrometer-DTA	115		144	

6 Interpretationen und Schlussfolgerungen

Mithilfe der in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimente bzw. deren Ergebnisse kann ein umfassendes Bild von den Abläufen an den untersuchten Silberverbindungen unter den verschiedenen Gasatmosphären entwickelt werden. Jedoch bedarf der Vergleich der experimentellen Daten einer gründlichen Analyse, denn die verschiedenen apparativen Methoden bringen zum Teil sehr unterschiedliche Ergebnisse hervor. Das gilt besonders für die Aktivierungsenergien, so dass vor deren Auswertung eine sorgfältige Betrachtung der Versuchsbedingungen und Ableitung der Ursachen für diese Unterschiede notwendig ist. Im Folgenden werden daher zunächst die Grenzen der eingesetzten Methoden und Versuchsbedingungen kritisch geprüft.

6.1 Apparative Methoden

6.1.1 Transiente Methode

Diese Methode liefert einen großen Beitrag zum Verständnis der Vorgänge, die an den Silberoxiden während der Reduktion unter Ethylen ablaufen, und die Betrachtung der Reaktionsprodukte gibt wertvolle Hinweise auf den entsprechenden Mechanismus.

Bei den Ergebnissen der Transienten Untersuchungen fallen die – im Vergleich zu Resultaten aus anderen Methoden – sehr hohen Aktivierungsenergien auf. Die für die Auswertung herangezogenen Massenspektren zeigen für Silber(I,III)oxid bei höheren Heizraten jedoch einen Effekt, der auf Überhitzung der Probe schließen lässt (siehe Abb. 9-3 und Abb. 9-1).

Ein Vergleich offenbart, dass bei gleicher Heizrate eine mit TG/DTA gemessene Temperatur der höchsten Reaktionsgeschwindigkeit stets höher als die entsprechende TPR-Temperatur ist (vgl. Tab. 9-1 und Tab. 9-6). Die TG/DTA-Temperaturen wurden nahe an der Probe gemessen, die Temperaturmessung der TPR hingegen befand sich in einer inerten Referenzschüttung, so dass die Vermutung naheliegt, dass die tatsächliche Temperatur der TPR stets höher als die gemessene war.

Die wahrscheinlichste Ursache für diese Übertemperaturen ist in der vergleichsweise großen Probemasse zu finden. Das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen ist für den Wärmetransport

zu klein, die Reaktionswärme der Oxidationen wird nur unzureichend abgeführt, besonders bei großen Heizraten, wo von außen zusätzliche Wärme ins System eingebracht wird. „Hot Spots“ bilden sich aus, die Probe zündet. Da der Temperaturfühler außerhalb der Probe platziert ist, wird die Überhitzung jedoch nicht sichtbar. Eine Auswirkung davon sind falsche Werte für die Aktivierungsenergien.


Bei kleinen Heizraten kommt das Phänomen nicht zum Tragen, so dass die dabei gewonnenen Erkenntnisse (Temperaturen, Selektivitätsverhalten) wichtige Informationen zum Verständnis des betrachteten Systems liefern.

6.1.2 Thermogravimetrie/Differenzthermoanalyse

Die Daten der TG/DTA liefern das umfassendste Bild des Systems, nicht zuletzt deshalb, weil mit dieser Methode alle Silberverbindungen in Kombination mit allen Gasphasen untersucht werden konnten. Allerdings bedürfen besonders die an Silbercarbonat gefundenen Resultate einer tieferen Betrachtung – nicht zuletzt aufgrund von Unterschieden gegenüber der DRIFTS/Pyrometer-DTA.

Beim näheren Blick auf die Aktivierungsenergien für Silbercarbonat, die mit TG/DTA ermittelt wurden, fällt auf, dass diese für beide beobachteten Prozesse fast identisch sind, und zwar unter allen Gasarten außer Wasserstoff, bei dem überhaupt nur ein Prozess gefunden wurde. Der Hintergrund für die gleichen Aktivierungsenergien – unvollständiger Abbau des Carbonats im ersten Schritt, wie auch mittels DRIFTS/Pyrometer-DTA nachgewiesen – ist in Kap. 5.2 diskutiert worden.

Trotz der im Vergleich zur TPR kleineren Probemasse stößt die TG/DTA hier in apparativer Anordnung und experimenteller Auflösung an ihre Grenze. Im Versuchsaufbau wird die Probe mit Gas über- und nicht durchströmt; Reaktionen zwischen Gas und Probe starten an der makroskopischen Oberfläche der Probenschüttung, und wenn genug Probemasse vorhanden ist, kann Diffusionshemmung bestimmend für Reaktionen im Bulk werden. Möglicherweise gibt es dann neben dem Konzentrations- auch einen Temperaturgradienten, so dass die Probe im Endeffekt geschichtet ist. Gerade bei Silbercarbonat, dessen Zersetzung endotherm ist, ist vorstellbar, dass die Reaktion im Probenbulk bzw. tieferen Schichten zunächst nicht vollständig abläuft. Erst bei höherer Temperatur werden diese Schichten, in denen noch viel Carbonat vorliegt, aktiviert und reagieren ab. Sie entziehen der gesamten Probe Wärme, so dass das gemessene Reaktionsmaximum zu höheren Temperaturen verschoben wird.



Auch bei der Wasserstoff-Reduktion von Silbercarbonat könnte die große Probemasse die Ursache dafür sein, dass statt zwei Prozessen (wie bei der DRIFTS/Pyrometer-DTA) nur einer sichtbar wird. Ähnlich wie bei der TPR zündet die Probe unter der sehr reaktiven Wasserstoff-Atmosphäre (vgl. Kap. 6.1.1), die Reaktion geht durch: statt zwei Prozessen wird nur ein einzelner sichtbar.


Ohne grundlegende Änderungen am Design des Versuchsaufbaus lässt sich das Problem der unzureichenden Durchströmung der Probe und Ausprägung von Gradienten nur durch Verringerung der Probemasse zurückdrängen. Da dies aber nur auf Kosten der Genauigkeit der Analysemethode möglich ist, gilt hier eine Ausgewogenheit zu finden.

6.1.3 DRIFTS/Pyrometer-DTA

Die mit dieser neuartigen simultanen Analysemethode erzielten Ergebnisse vervollständigen wesentlich das Bild, das von den Vorgängen am untersuchten System gezeichnet werden kann. Alle Prozesse, die mit Hilfe anderer Methoden erkannt wurden, konnten mit dieser Methode bestätigt werden; für Wasserstoff als Reduktionsmittel konnten die Erkenntnisse aus der TG/DTA ergänzt werden. Der Pyrometer-DTA gelingt – im Gegensatz zur TG/DTA – auch unter einer Wasserstoffatmosphäre die Auflösung der beiden Reduktionsschritte von Silbercarbonat über Silber(I)oxid zu Silber⁰.

Ein Vorteil der DRIFTS/Pyrometer-DTA ist eindeutig, dass die Probe vom Gas durchströmt wird. Das strömende Medium sorgt für Temperatúrausgleich über die Probeschüttung und es kann sich kein Konzentrationsgradient ausprägen. Ein weiterer Vorteil für die Temperaturverteilung in der Schüttung ist auch die Verwendung einer Matrix (Kaliumbromid), in welche die Probe eingebettet ist. Sie wirkt als Wärmespeicher und kann Wärme aufnehmen oder nachliefern, z. B. bei der endothermen thermischen Zersetzung von Silbercarbonat. Dies alles gewährleistet, dass die in der Probe herrschende Temperatur nicht wesentlich von der vorher unabhängig bestimmten Kalibriertemperatur abweicht. Allerdings bleiben Über- oder Untertemperaturen unsichtbar – ähnlich wie bei der TPR.

Die Temperaturbereiche, in denen die Reaktionen bei DRIFTS/Pyrometer-DTA gefunden werden, sind fast identisch mit denen, die bei der TG/DTA für den entsprechenden Schritt bestimmt wurden. Das gilt auch für die meisten Aktivierungsenergien, die hier berechnet wurden. Ausnahme sind die Versuche zur thermischen Zersetzung. Hier zeigen sich die Grenzen der DRIFTS/Pyrometer-DTA, deren Aktivierungsenergien zum Teil sehr großen



Fehlerbreiten aufweisen, da die zu ihrer Berechnung notwendigen Temperaturen nicht immer mit der nötigen Genauigkeit bestimmt werden konnten.

Mehrere Ursachen kommen dafür in Frage. Erstens die Transformation der Messdaten aus der Zeitebene in die Temperaturebene. Die tatsächlich der Probe aufgeprägten Temperaturrampen sind möglicherweise unterschiedlich von den unabhängig vom jeweiligen Experiment ermittelten Temperatur/Zeit-Verläufe. In diesem Fall würden allerdings alle berechneten Aktivierungsenergien systematisch von denen der TG/DTA abweichen. Als andere, wahrscheinlichere Ursache kommt eine systemimmanente Schwäche dieser Methode in Frage: durch die regelmäßige Aufnahme von Hintergrundspektren für die DRIFTS-Messungen entstehen Lücken im pyrometrischen Datenverlauf, die durch Interpolation gefüllt werden (siehe Kap. 5.4.1). Wenn ein Prozess in solch eine Lücke fällt, wird er nicht detektiert und die Auswertung der Daten führt zwangsläufig zu falschen Ergebnissen. Da gerade die thermische Zersetzung von Silbercarbonat über einen weiten Temperaturbereich reicht, ist die Wahrscheinlichkeit hoch, dass der Prozess zumindest teilweise in eine Lücke fällt. Daher sind die mit DRIFTS/Pyrometer-DTA gefundenen Daten für diesen Fall mit Vorsicht zu betrachten.

6.1.4 Schlussfolgerungen

Aufgrund der oben diskutierten Grenzen der verschiedenen apparativen Methoden werden im Folgenden nicht mehr alle Ergebnisse betrachtet. Insbesondere fallen einige Aktivierungsenergien aus der weiteren Diskussion heraus. In Tab. 6–1 sind alle in dieser Arbeit berechneten Aktivierungsenergien aufgeführt. Daten, die aufgrund der oben gegebenen Erläuterungen nicht mehr berücksichtigt werden, sind gestrichen dargestellt, so dass nachfolgend für jede der zwölf untersuchten Reaktionen nur noch eine einzige Aktivierungsenergie betrachtet wird (siehe auch Abb. 6-2).

Tab. 6-1: Die Aktivierungsenergien und Temperaturen ($\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$) bei der thermischen Zersetzung der Silberverbindungen und Reduktion mit Ethylen, Propylen und Wasserstoff.

Thermische Zersetzung (Stickstoff)		1. Prozess		2. Prozess	
Verbindung	Methode	$T_{\max} / ^\circ\text{C}$	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	$T_{\max} / ^\circ\text{C}$	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$
Silber(I)oxid	TG/DTA	-	-	382	191 ± 15
Silber(I,III)oxid	TG/DTA	179	136 ± 6	381	216 ± 13
Silbercarbonat	TG/DTA	189	155 ± 10	338	159 ± 17
	DRIFTS/ Pyrometer-DTA	197	-81 ± 20	359	136 ± 16

Reduktion (Ethylen)		1. Prozess		2. Prozess	
Verbindung	Methode	$T_{\max} / ^\circ\text{C}$	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	$T_{\max} / ^\circ\text{C}$	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$
Silber(I)oxid	TPR	-	-	177	175 ± 5
	TG/DTA	-	-	178	96 ± 6
Silber(I,III)oxid	TPR	155	-	169	134 ± 7
	TG/DTA	161	94 ± 8	179	102 ± 4
Silbercarbonat	TG/DTA	168	85 ± 3	184	-91 ± 2
	DRIFTS/ Pyrometer-DTA	143	62 ± 10	167	107 ± 8

Reduktion (Propylen)		1. Prozess		2. Prozess	
Verbindung	Methode	$T_{\max} / ^\circ\text{C}$	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	$T_{\max} / ^\circ\text{C}$	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$
Silber(I)oxid	TG/DTA	-	-	182	177 ± 6
Silber(I,III)oxid	TG/DTA	139	130 ± 9	170	141 ± 24
Silbercarbonat	TG/DTA	162	106 ± 1	167	107 ± 1
	DRIFTS/ Pyrometer-DTA	168	108 ± 33	177	164 ± 18

Reduktion (Wasserstoff)		1. Prozess		2. Prozess	
Verbindung	Methode	$T_{\max} / ^\circ\text{C}$	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	$T_{\max} / ^\circ\text{C}$	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$
Silber(I)oxid	TG/DTA			118	53 ± 4
Silber(I,III)oxid	TG/DTA	87	49 ± 6		
Silbercarbonat	TG/DTA	127	72 ± 7		
	DRIFTS/ Pyrometer-DTA	115	26 ± 1	144	46 ± 4

6.2 Reaktionsnetz

Das Gesamtbild des untersuchten Reaktionsnetzes wird durch die Betrachtung der einzelnen Reaktionen an der jeweiligen Silberverbindung entworfen.

6.2.1 Silbercarbonat

Bemerkenswert ist die hohe Stabilität von Silbercarbonat. Der thermische Zerfall beginnt zwar bereits bei ca. 150 °C, verläuft jedoch (wie oben gezeigt) unvollständig. Der komplette Zerfall erfolgt erst bei höheren Temperaturen, gemeinsam mit dem des Folgeprodukts Silber(I)oxid. Gegenüber dem Angriff durch Ethylen und Propylen erweist sich das Carbonat genauso stabil wie gegenüber einer inerten Atmosphäre, eine Reaktion setzt ab ca. 150 °C ein. Demzufolge lässt es sich von den Olefinen nicht direkt reduzieren. Das überrascht nicht, da das Carbonat im ersten Zerfallsschritt (Ausbau von Kohlendioxid) den Sondenmolekülen keinen „echten“ Reaktionspartner zur Verfügung stellen kann. Hingegen setzt in einer Wasserstoff-Atmosphäre die Reaktion bereits bei unter 100 °C ein. Offensichtlich ist Wasserstoff als Reduktionsmittel stark genug, das Carbonat anzugreifen (ähnlich dem Wassergas-Gleichgewicht, vgl. Kap. 3.1.4).

6.2.1.1 Verwandtschaft mit Strukturen auf technischen Katalysatoren

Unter Ethylen ist das Stabilitätsverhalten mit dem der charakteristischen Banden aus den einleitend gezeigten DRIFTS-Messungen vergleichbar: DROCHNER hatte die Carbonat-/Carboxylat-Adsorbate unter Ethylen/Sauerstoff bis über 150 °C beobachtet und ab 200 °C ihr Verschwinden und die Entstehung von Kohlendioxid beschrieben. Unter einer inerten Atmosphäre (Stickstoff) zeigten die Adsorbate sogar bis über 250 °C eine, wenn überhaupt, nur geringe Desorption [DRO-02] (vgl. Kap. 2.1.1). Die Vergleichbarkeit der Temperaturbereiche, in denen Silbercarbonat bzw. diese Absorbate zerfallen, bekräftigt ihre chemische Verwandtschaft.

Auch die Betriebsbedingungen von technischen Prozessen zur Herstellung von Ethylenoxid ($T > 190$ °C, siehe Kap. 1.2.2.1) finden ihre Begründung offenbar in der hohen Stabilität von Silbercarbonat und den mit ihm verwandten Spezies, die auf der Katalysatoroberfläche ausgebildet werden können (vgl. Abb. 3-9, siehe auch [DRO-02]). Da das Silbercarbonat nicht

von den eingesetzten organischen Sonden reduziert wird, muss industriell in einem Temperaturbereich gearbeitet werden, in dem sich Silbercarbonat mit merklicher Geschwindigkeit zersetzt, um den Katalysator nicht mit Carbonaten oder Carboxylaten zu vergiften.

6.2.2 Silber(I,III)oxid

Die TPR-Versuche an Silber(I,III)oxid zeigen, dass das reine Oxid in Gegenwart von Ethylen *kein* Epoxid bildet. Silber(I,III)oxid ist also nicht in der Lage, Ethylen zu Ethylenoxid zu oxidieren. Anders lautende Veröffentlichungen müssen darauf zurückgeführt werden, dass das AgO nicht in reiner Form vorlag. Bei der Reduktion von Silber(I,III)oxid zu Silber(I)oxid wird zwar die Struktur um- und Sauerstoff ausgebaut. Ohne die Anwesenheit von elementarem Silber jedoch kann die für die Epoxidation selektive Sauerstoffspezies nicht gebildet werden. Der Sauerstoff, der in diesem Reduktionsschritt entsteht, wird dann molekular freigesetzt und dient der Totaloxidation.

6.2.3 Silber(I)oxid

Im Reduktionsschritt vom Silber(I)oxid zum Metall zeigen sich teilweise deutliche Unterschiede in den Aktivierungsenergien, je nachdem welcher Prekursor eingesetzt worden war (Silbercarbonat oder Silber(I,III)oxid). Als Ursache hierfür wird angenommen, dass durch den jeweils vorangehenden Zerfallsschritt Defektstrukturen entstehen, welche die weitere Reduktion erleichtern. Durch den Zerfall von Silbercarbonat und Silber(I,III)oxid zu Silber(I)oxid entstehen also „aktivierte“ Spezies, für deren Weiterreaktion eine verminderte Aktivierungsenergie aufgewendet werden muss.

Die Reduktion (oder Zersetzung) von Silber(I)oxid zu Silber⁰ erfolgt so, dass zunächst an der Oberfläche des Oxids Kristallite aus elementarem Silber entstehen, deren Größenordnung im Nanometer-Bereich liegt. Das zeigen die rasterelektronischen Aufnahmen einer nicht vollständig reduzierten Silber(I)oxid-Probe. Dabei spielen Prekursor oder Entstehung des Silber(I)oxids keine Rolle. Daher kann die Diskussion über die jeweilige Rolle der Silberverbindungen bei der Katalyse von Ethylen zu Ethylenoxid grundsätzlich auf die Anwesenheit von Silber-Nanopartikeln im Reduktionsschritt von Silber(I)oxid zu Silber⁰ beschränkt werden.

6.2.3.1 Nanokristalline Silberphase

Die Anwesenheit des nanokristallinen Silbers erklärt, warum Ethylen an Silber(I)oxid zum Oxiran umgesetzt wird. Nicht das Oxid ist die selektive Spezies, sondern elementares Silber. Das beweisen neben den genannten REM-Aufnahmen indirekt auch TPR-Untersuchungen zur Reduktion von Silber(I,III)oxid mit Ethylen, wo auch dann kein Ethylenoxid entsteht, wenn das Silber(I,III)oxid schon teilweise zum Silber(I)oxid umgewandelt wurde. Erst die Anwesenheit der Silberpartikel auf der Oberfläche des Oxids, denen die katalytische Wirkung auf die Partialoxidation von Ethylen zu Ethylenoxid zugeschrieben werden kann, ermöglicht die Partialoxidation. Die Anreicherung der frisch reduzierten Kristallite mit Sauerstoff aus dem oxidischen Gefüge liefert den notwendigen Reaktionspartner. An den Oberflächen werden katalytisch selektive Silber-Sauerstoff-Spezies gebildet.

Die Anwesenheit von katalytischen Kristalliten auf der Oberfläche des Silber(I)oxids erklärt auch den Verlauf der Selektivität bei der TPR (siehe Kap. 5.1.1.1). Mit steigender Zahl an Kristalliten, mit Entstehung und Vergrößerung der Oberfläche nimmt das Verhältnis von Silber-Oberfläche zu Volumen stark zu. Diese Oberfläche steht dem entstehenden Sauerstoff zur Verfügung. Die Sauerstoffspezies, die selektiv für die Epoxidation von Ethylen verantwortlich sind, nehmen zu. Dies lässt zu Beginn des betrachteten Temperaturbereichs die Selektivität stark steigen.

Später flacht die Selektivitätskurve ab. Möglicherweise ist die maximale spezifische Oberfläche im Gleichgewicht von Kristallentstehung und Verlust durch Sintern erreicht; oder zusätzlich entstehende Oberfläche wird aufgrund Diffusionshemmung oder lokaler Verarmung der Gasphase nicht mehr von den Reaktanten erreicht. Nur aufgrund der Strukturselektivität des Silbers steigt die Selektivitätskurve weiter leicht an, d. h. das Kristallwachstum wird bestimmend und die durchschnittliche Korngröße nimmt zu.

Anschließend wird die Silberoberfläche durch Fortschreiten der Sinterprozesse kleiner. Neue Kristalle entstehen nicht mehr, die vorhandenen Kristalle wachsen und werden so groß, dass sie sich gegenseitig berühren und sintern. Dabei nimmt das Verhältnis von freier Silberoberfläche zu Silbervolumen wieder ab. Die Selektivität lässt nach, die Epoxidation wird zurückgedrängt, bis schließlich kein Sauerstoff mehr frei wird und alle Reaktionen abbrechen.

In dieser Phase (Silberkristallite im Nanometer-Bereich auf Silber(I)oxid) ähnelt das mikroskopische Aussehen einer solchen Probe stark dem des technischen EO-Katalysators, wo ebenfalls nanokristalline Silberpartikel fein verteilt auf einer festen Oberfläche vorliegen.

6.2.3.2 Sauerstoff

Bei der TRP von Silber(I,III)oxid mit Ethylen wird trotz Ethylen-Überschuss molekularer Sauerstoff detektiert. Offensichtlich reichen Überschuss an Reaktionspartnern und hohe Temperatur nicht aus, den Sauerstoff vollständig umzusetzen. Hingegen wird bei der TPR von Silber(I)oxid mit Ethylen praktisch kein freier Sauerstoff detektiert, obwohl bei gleicher Probenmenge vergleichbare Mengen an Sauerstoff frei werden sollten (vgl. Kap. 5.1.1). Unter reduktiven Bedingungen erfolgt ein vollständiger Einbau des Sauerstoffs in die Oxidationsprodukte. Elementares Silber katalysiert die Oxidationen, so dass der Verbrauch an Sauerstoff beschleunigt und dieser vollständig verbraucht wird.

6.2.4 Kinetik

Die Unterschiede der Reaktionsmedien zeigen sich außer in der „echten“ Chemie gegenüber den Silberverbindungen vor allem in der Kinetik, die Rückschlüsse auf die reaktiven Mechanismen erlaubt. Basis sind die Temperaturen der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit, die für die zwölf untersuchten Reaktionen in Abb. 6-1 dargestellt sind (für $\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$).

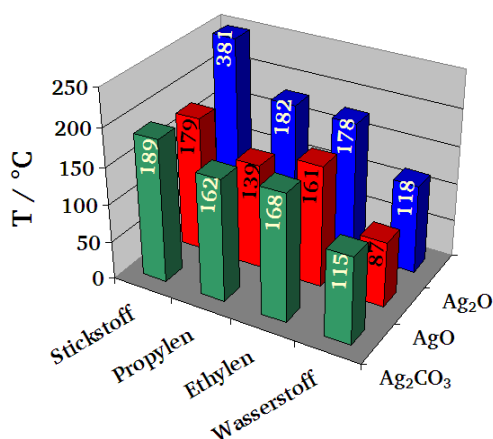


Abb. 6-1: Die Temperaturen der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit für alle zwölf untersuchten Reaktionen ($\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$).

Zu beachten ist, dass die Reaktionen teils wesentlich früher beginnen, teils über einen weiten Temperaturbereich ablaufen. Auch haben die Reaktionen unterschiedliche Wärmetönungen. Ethylen wird an Silber(I)oxid einerseits zu Ethylenoxid umgesetzt, andererseits zu den

Totaloxidationsprodukten abgebaut. Propylen hingegen wird an den verwendeten Proben stets vollständig oxidiert. Da die Totaloxidationen eine etwa zehnmal höhere Reaktionsenthalpie als die Partialoxidation haben, entsteht bei der Bildung von Ethylenoxid weit weniger Reaktionswärme. Als Folge davon ist die Wärmeentwicklung bei den Versuchen unter Propylen wesentlich höher, und eine Probe unter Propylen erhitzt sich stärker als unter Ethylen. Die Temperatur in der Probe ist unter Umständen höher als sie durch die aufgeprägte Heizrate sein sollte. Eine mögliche Auswirkung ist, dass die Probe unter Propylen schneller zündet.

Entsprechend konnten einige der Aktivierungsenergien, besonders für die stärkeren Reduktionsmittel, überhaupt nur mit Werten aus kleinen Heizraten bestimmt werden. Diese Reduktionsmittel (insbesondere Wasserstoff) führen dazu, dass die Reaktionen sehr schnell ablaufen und die verschiedenen Reduktionsschritte nicht mehr aufgelöst werden.

Generell gilt, dass kleine Heizraten, kleine Probenmassen und schwache Reduktionsmittel die Bestimmung von Aktivierungsenergien begünstigen. Vorteilhaft ist auch der Einsatz der Pyrometer-DTA, bei der die Proben verdünnt eingesetzt werden, wodurch man Übertemperaturen in der Schüttung verhindert.

Die Interpretation dieser Temperaturen ist also mit Vorsicht zu genießen. Wesentlich aussagekräftiger sind die Aktivierungsenergien, die in Abb. 6-2 zusammengestellt sind.

6.2.4.1 Aktivierungsenergien

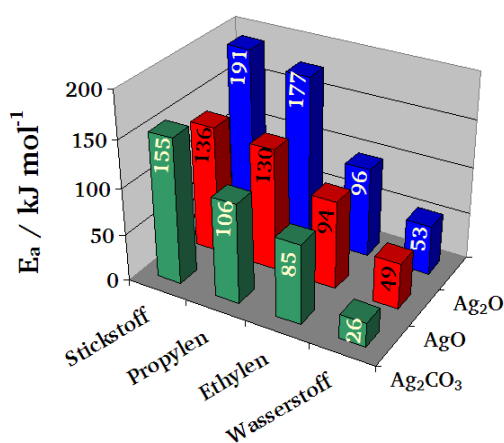


Abb. 6-2: Die Aktivierungsenergien für alle zwölf untersuchten Reaktionen.

Die Aktivierungsenergien steigen in zwei Richtungen an. Erstens nimmt die kinetische Stabilität der untersuchten Verbindungen in der Reihenfolge von Silbercarbonat über Silber(I,III)oxid zu Silber(I)oxid zu, d. h. zur Reduktion von Silber(I)oxid muss grundsätzlich die höchste Aktivierungsenergie aufgebracht werden.

Silbercarbonat < Silber(I,III)oxid < Silber(I)oxid

Einzige Ausnahme dieser Regel ist die thermische Zersetzung von Silber(I,III)oxid, die eine etwas geringere Aktivierung benötigt als die des Carbonats.

Bemerkenswert ist, dass für Ethylen unabhängig von der Verbindung immer sehr ähnliche Aktivierungsenergien gefunden werden. Offenbar läuft die Epoxidation so favorisiert ab, dass schon durch Spuren von Silber(I)oxid in der Probe die Partialoxidation katalysiert wird und man deren Aktivierung misst.

Zweitens steigt die Reaktivität von Stickstoff über Propylen und Ethylen zu Wasserstoff. Auffällig ist dabei, dass die Aktivierungsenergien für Propylen und Stickstoff außer beim Carbonat immer etwa gleich groß sind. Man kann die Aktivierungsenergien der Gasphasen in folgende Reihe stellen:

Wasserstoff < Ethylen < Propylen

Demzufolge ist Wasserstoff das stärkste Reduktionsmittel, das die wenigste Energie benötigt, um mit den Silberverbindungen zu reagieren.

Vergleich der organischen Sonden

Interessant ist, dass die chemischen Verwandten Ethylen und Propylen bei gleicher Silberverbindung jeweils stark unterschiedliche Aktivierungsenergien aufweisen; der Energieaufwand für Ethylen ist stets kleiner als der für Propylen. So sind im Vergleich bei der thermischen Zersetzung unter Stickstoff und der Reduktion mit Propylen die Aktivierungsenergien (an den Oxiden) noch annähernd gleich. Bei der Reduktion mit Ethylen fällt die Aktivierungsenergie aber auf etwa den halben Wert ab.

Aufgrund der chemischen Verwandtschaft der Olefine würde man für die Totaloxidation einen ähnlichen Mechanismus, d. h. ähnlichen Initialschritt und vergleichbare Aktivierungsenergien erwarten. Auch für die Partialoxidation sollte der einleitende Schritt ähnlich und die Aktivierung vergleichbar groß sein. Da die berechneten Aktivierungsenergien aber

unterschiedlich sind, werden eindeutig unterschiedliche Übergangszustände auf dem Weg vom Ethylen bzw. Propylen zu den Produkten belegt, d. h. es liegen unterschiedliche Mechanismen zugrunde. Anders ausgedrückt: mit Ethylen wird die Aktivierungsenergie der Partialoxidation gemessen, mit Propylen aber die der Totaloxidation. Das bestätigt erneut die katalytische Funktion von Silber für Ethylen.

Bekannt ist, dass auch an geträgerten Silberkatalysatoren die Aktivierungsenergie für die Reaktion von Ethylen zu Ethylenoxid stets kleiner ist als die zu den Totaloxidationsprodukten (Dreiecksschema, Zusammenfassung: [DRO-02], S. 22).

Für die Schwierigkeiten der Partialoxidation von Propylen an Silber wird oft die Abstraktion des allylischen Wasserstoffs postuliert. Diese ist nach gängiger Meinung sehr leicht zu aktivieren (=kleine Aktivierungsenergie), so dass dadurch die Totaloxidation gegenüber der Partialoxidation bevorzugt wird. Aufgrund der hier gefundenen hohen Aktivierungsenergien muss dieses Argument erneut in Frage gestellt werden.

Reduktionsmodelle und Keimbildung

Aus experimentellen TPR-Profilen wurde für jede Reaktion das Reduktionsmodell bestimmt [WIM-86, MOU-93].

Tab. 6-2: Die kinetischen Reduktionsmodelle (Keimbildung) nach Kap. 3.2.4.4 für die zwölf untersuchten Reaktionen [WIM-86, MOU-93].

Atmosphäre	Silber(I)oxid	Silber(I,III)oxid	Silbercarbonat
Stickstoff	-	zweidimensional	unimolekularer Zerfall
Ethylen	zweidimensional	zweidimensional	dreidimensional
Propylen	zweidimensional	zweidimensional	dreidimensional
Wasserstoff	zweidimensional	zweidimensional	zweidimensional

6.2.5 Zusammenfassung

Die in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Daten zur Chemie der untersuchten Verbindungen machen deutlich, dass das in Abb. 3-11 gezeigte Reaktionsnetz nicht nur für die thermische Zersetzung gültig ist, sondern auch für die Reduktion unter verschiedenen reduktiven Gasatmosphären (Ethylen, Propylen, Wasserstoff). Einen Überblick über das Reaktionsnetz mit Temperaturen und Aktivierungsenergien gibt Abb. 6-3.

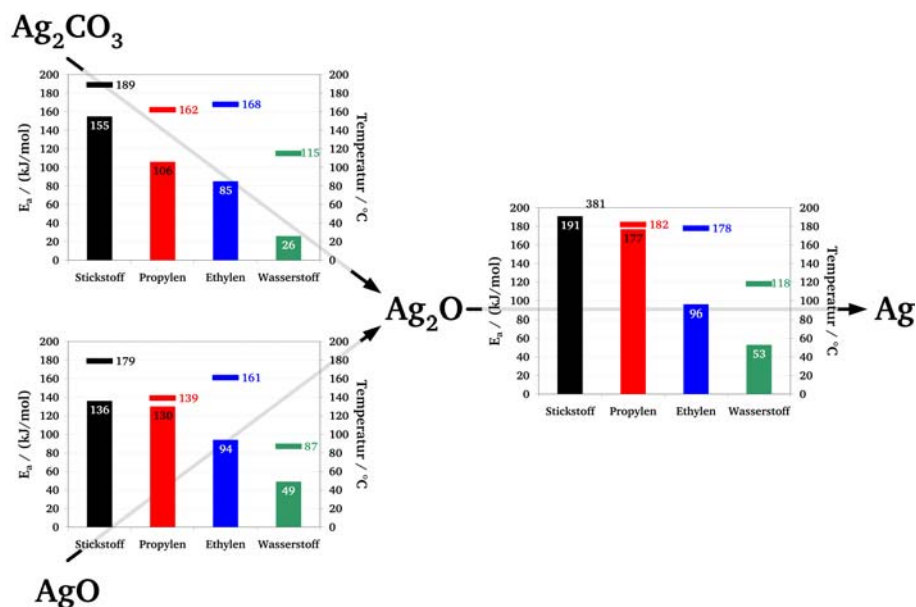


Abb. 6-3: Das Reaktionsnetz von Silbercarbonat und der Silberoxide Ag_2O und AgO mit den Aktivierungsenergien und Reaktionstemperaturen ($\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$).

Unter den reduktiven Atmosphären entstehen immer die Totaloxidaionsprodukte Kohlendioxid und/oder Wasser. Einzige Ausnahme ist die Reduktion von Silber(I)oxid mit Ethylen, bei der auch die Partialoxidation zum Ethylenoxid stattfindet.

6.2.5.1 Mechanistische Überlegungen

Aus den Beobachtungen ist nicht ohne weiteres ersichtlich, auf welchem mechanistischen Weg der Sauerstoff in das Oxiran eingebaut wird. Entweder kann der bei der Reduktion entstehende molekulare Sauerstoff re-adsorbieren, oder atomarer Sauerstoff wird direkt aus der Struktur zur Verfügung gestellt.

Re-Adsorption

Denkbar ist, dass der Sauerstoff zunächst rekombiniert, molekular in die Gasphase übertritt und nach (Re-)Adsorption an frisch reduziertem Silber die selektive Spezies bildet (siehe Abb. 6-4).

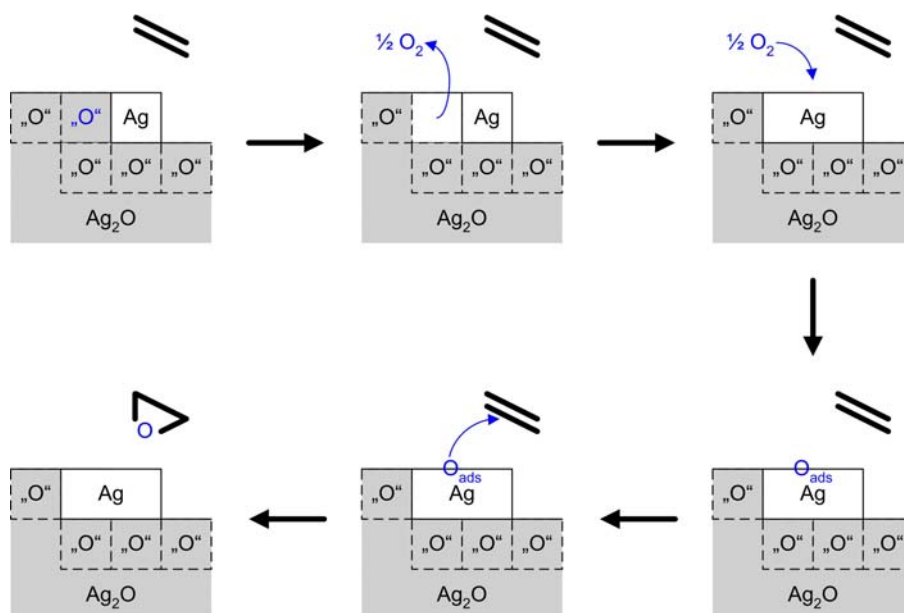


Abb. 6-4: Der Re-Adsorptions-Mechanismus bei der Partialoxidation von Ethylen an Ag_2O : zunächst wird molekularer Sauerstoff aus dem oberflächlichen Gefüge des Oxids freigesetzt und re-adsorbiert dann an elementarem Silber, um dort die spezifische Spezies zu bilden.

Dieser Mechanismus ist im Grunde ein thermischer Zerfall, bei dem die Anwesenheit von Ethylen zunächst keine Rolle spielt. Somit könnte dieser Mechanismus mit einer dreidimensionalen Keimbildung ablaufen, da ohne notwendigen Reaktionspartner das Keimwachstum in die dritte Dimension möglich ist.

Beide Überlegungen sind jedoch nicht zutreffend. Zum einen beweisen die unterschiedlichen Aktivierungsenergien für den Schritt vom Silber(I)oxid zum Element unter Stickstoff und Ethylen die Einbindung des Olefins in diesen Schritt. Zum anderen wurde für diese Reaktion eine zweidimensionale Keimbildung gefunden, die ebenfalls auf eine Interaktion von Festkörper und Gasphase hindeutet.

Gitter-Mechanismus

Alternativ zum Re-Asorptions-Mechanismus ist vorstellbar, dass der in die Oxidationsprodukte eingebaute Sauerstoff direkt aus dem Silber(I)oxid stammt, d. h. dass das Silber(I)oxid-Gefüge unmittelbar in eine Struktur von Silber⁰ mit adsorbiertem Sauerstoff übergeht (Gitter-Mechanismus, siehe Abb. 6-5). Strukturelle Ähnlichkeiten – die (111)-Ebene von Silber ist fast identisch mit der (111)-Ebene von kubischem Ag_2O – könnten dabei Hilfestellung leisten. Die Löslichkeit von Sauerstoff in Silber ist bei Normalbedingungen gering und liegt unter den gegebenen Bedingungen ($T = 400^\circ\text{C}$, $p = 1\text{ bar}$) bei ungefähr 1:140.000 Atomen Sauerstoff

zu Silber (Berechnung nach [EIC-62]). Durch die chemische Bindung des Sauerstoffs ans Metall wird dieses Problem quasi umgangen und das Oxid dient als Speicher, dessen Sauerstoff rasch desorbiert bzw. reagiert.

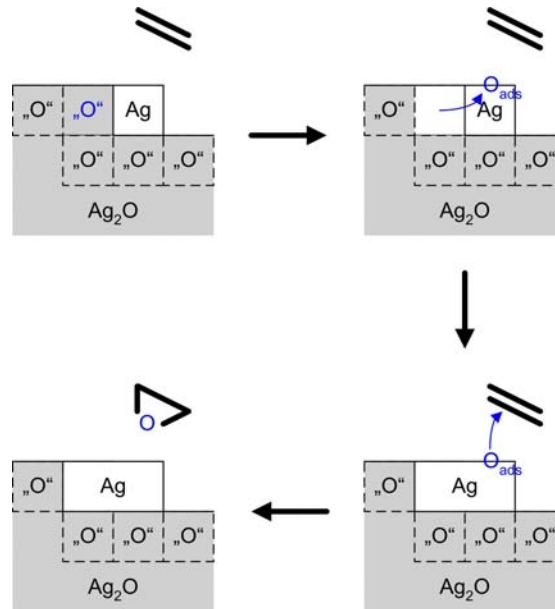


Abb. 6-5: Der Gitter-Mechanismus bei der Partialoxidation von Ethylen an Ag_2O : oxidischer Sauerstoff aus dem Gefüge des Oxids geht direkt – ohne molekular frei zu werden – in eine an Silber adsorbierte Spezies über, die für die Oxidation zur Verfügung steht.

Die Aktivierungsenergien für Stickstoff und Propylen sind annähernd gleich (für beide Oxide). Das lässt auf einen ähnlichen oder gleichen Initialschritt für die Reduktion wie die Zersetzung schließen, nämlich den Ausbau von Sauerstoff aus dem oxidischen Gitter und/oder die Rekombination der Atome. Wenn dafür eine große Energiebarriere überwunden werden muss, die Aktivierungsenergie unter Ethylen hingegen stark reduziert ist, dann kann die Ursache nur in einem energetisch favorisierten Übergangszustand zwischen Ethylen und Gitter-Sauerstoff liegen (Gitter-Mechanismus).

Für diesen Mechanismus spricht auch die Tatsache, dass bei der TPR kein freier Sauerstoff detektiert wird. Allerdings sind die Temperaturen der Versuche hoch genug, um auch die unkatalysierte Totaloxidation in der Gasphase und damit den Verbrauch von Sauerstoff zu begünstigen.

Ein weiteres, indirektes Argument für den Gitter-Mechanismus ist, dass die Keimbildung bei der TP-Reduktion von Silber(I)oxid mit Ethylen zweidimensional abläuft (siehe Abb. 9-16). Das Keimwachstum geht mit Hilfe eines Übergangszustandes zwischen adsorbiertem

Sauerstoff und Ethylen vor sich, also an der Grenzfläche zwischen Kristall und Gasphase und damit zweidimensional.

Zusammenfassung

Aufgrund der vorgestellten Überlegungen kann der Re-Adsorptions-Mechanismus ausgeschlossen werden, bei dem zuerst molekularer Sauerstoff frei wird, und anschließend Re-Adsorption und Reaktion stattfinden. Der Einbau von Sauerstoff ins Epoxid erfolgt, ohne dass Sauerstoff molekular frei wird.

Als Mechanismus der Epoxidation von Ethylen an Silber wird der Gitter-Mechanismus vorgeschlagen. Dabei geht Sauerstoff aus dem oxidischen Gefüge direkt auf das in Nanopartikeln vorliegende elementare Silber über und bildet dort die für die Partialoxidation selektive Spezies.

Beim Zerfall unter Stickstoff und der Reduktion unter Propylen ist der Ausbau von Sauerstoff aus dem Oxid selbstverständlich mit einem ähnlichen Mechanismus vorstellbar: der Sauerstoff geht von der oxidischen Bindung zunächst in einen adsorbierten Zustand über und desorbiert (oder reagiert) dann. Die berechneten Aktivierungsenergien für die thermische Zersetzung und die Reduktion mit Propylen sind an Silber(I)oxid vergleichbar groß und haben auch die gleiche Größe wie Literaturwerte für die Sauerstoff-Desorption von Silber-Oberflächen (vgl. Kap. 3.1.1.4). Im Gegensatz zur Reduktion mit Ethylen gibt es jedoch keinen energetisch bevorzugten (katalytischen) Übergangszustand zwischen Metall-Sauerstoff und Gasphase, wie in Abb. 6-5 gezeigt – auch und besonders nicht für Propylen!

Leider können die vorgestellten Untersuchungen keinerlei Aussagen zur Natur des adsorbierten Sauerstoffs oder seiner Spezies machen. Denn offensichtlich spielt die spezifische Aktivierung von Sauerstoff an der Oberfläche von Silber-Nanopartikeln bei der Umsetzung eine erhebliche und dennoch immer noch größtenteils ungeklärte Rolle.

7 Fazit

In der vorliegenden Arbeit wurde das Reaktionsnetz der Verbindungen Silbercarbonat, Silber(I)oxid und Silber(I,III)oxid untersucht. Die Substanzen wurden unter Stickstoff thermisch zersetzt bzw. mit den Gasen Wasserstoff, Ethylen und Propylen reduziert. Die Experimente wurden unter instationären Bedingungen mit Hilfe von Temperatur-Programmierten-Methoden durchgeführt. Kinetische Parameter wie Aktivierungsenergien wurden berechnet.

7.1 Zusammenfassung

Folgende Erkenntnisse werden formuliert, die weiter unten detaillierter aufgeschlüsselt werden:

Das Reaktionsnetz der untersuchten Silberverbindungen ist unter allen angewendeten Gasphasen gleich.

Silbercarbonat und Silber(I,III)oxid reagieren nicht direkt mit Ethylen oder Propylen.

Allerdings ist Silbercarbonat unter Ethylen ein Modell für die Vergiftung von technischen EO-Katalysatoren mit Carbonaten.

An Silber(I)oxid wird Ethylen mit einer Selektivität von bis zu 43 % zu Ethylenoxid umgesetzt.

Die selektive Phase dabei sind Silber⁰-Partikel mit Durchmessern im Nanometer-Bereich. Das Oxid dient als Sauerstoff-Speicher.

Der Sauerstoff aus dem Silber(I)oxid geht direkt auf das Silber⁰ über, ohne zuvor molekular frei zu werden.

Die Reduktion von Silber(I)oxid unter Ethylen stellt ein Modell für den technischen EO-Katalysator dar.

Die Totaloxidation von Propylen an Silber erfolgt nicht über Abstraktion von allylischem Wasserstoff. Das belegt die im Vergleich zu Ethylen hohe Aktivierungsenergie der Reduktion von Silber(I)oxid mit Propylen.

7.2 Reaktionsnetz

An den Silberverbindungen (Silbercarbonat, Silber(I,III)oxid und Silber(I)oxid) konnte das für die thermische Zersetzung unter Stickstoff bekannte Reaktionsnetz bestätigt und auf alle eingesetzten Gasphasen (Wasserstoff, Ethylen und Propylen) erweitert werden. Abb. 7–1 zeigt beispielhaft das Reaktionsnetz für Propylen.

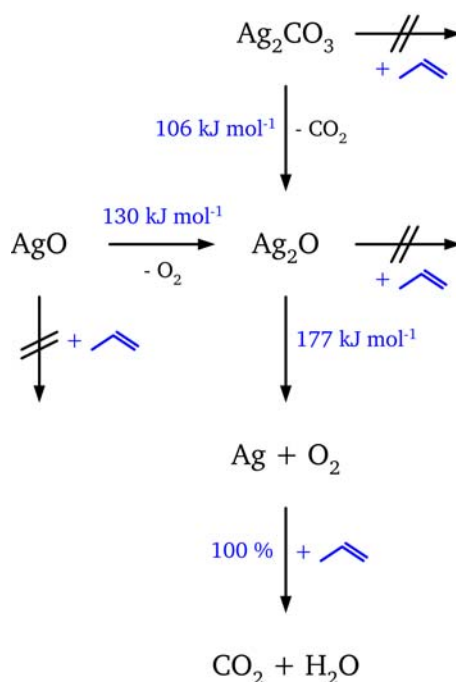


Abb. 7–1: Das Reaktionsnetz der untersuchten Silberverbindungen unter Propylen.

Für die Reduktion mit Wasserstoff gelang dieser Nachweis nur mittels DRIFTS/Pyrometer-DTA. Als stabiles Endprodukt entstand aus den Silberverbindungen stets elementares Silber⁰, bei den Reduktionen wurden immer die Totaloxidationsprodukte frei. Die Reduktion von Silber(I)oxid mit Ethylen erzeugte außerdem das Partialoxidationsprodukt Ethylenoxid mit einer Selektivität von bis zu 43 %; das Reaktionsnetz ist entsprechend zu erweitern (siehe Abb. 7–2).

Für die untersuchten Reaktionen wurden Aktivierungsenergien berechnet und die Reduktionsmodelle (Keimbildung) bestimmt. Die Verbindungen lassen sich auf dieser Basis nach aufsteigender Stabilität (=zunehmender Aktivierungsenergie) sortieren:

Silbercarbonat < Silber(I,III)oxid < Silber(I)oxid (< Silber)

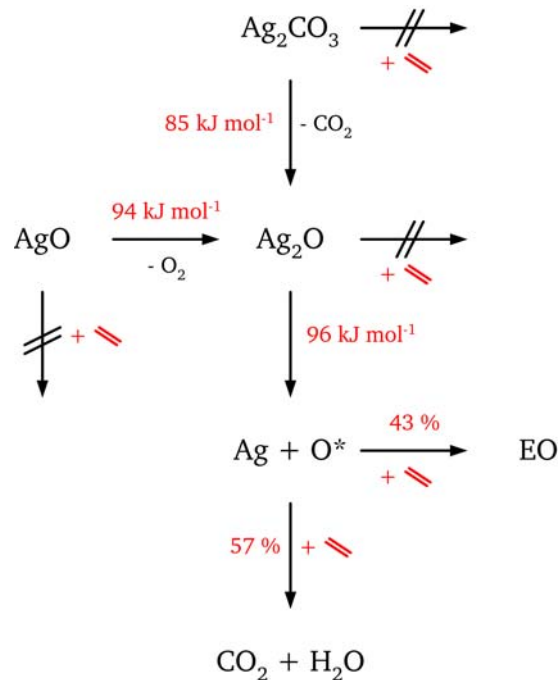


Abb. 7-2: Das Reaktionsnetz der untersuchten Silberverbindungen unter Ethylen.

Die Reduktionsmittel kann man nach zunehmender Aktivierungsenergie (=abnehmender Reduktionsstärke) ordnen:

Wasserstoff < Ethylen < Propylen

Silber(I)oxid ist demnach der stabilste Feststoff und Wasserstoff das stärkste Reduktionsmittel. Diese große Reduktionsstärke zeigt allerdings, dass Wasserstoff kein typisches Reduktionsmittel ist, als das es gelegentlich bezeichnet wird.

7.2.1 Silber-Nanopartikel

Das wichtigste Ergebnis dieser Arbeit ist der Nachweis, dass die Partialoxidation von Ethylen zu Ethylenoxid nicht direkt am Silber(I)oxid, sondern an elementarem Silber stattfindet. Hingegen sind Silbercarbonat und Silber(I,III)oxid nicht in der Lage, Ethylen zu Ethylenoxid umzusetzen. Wie REM/EDX-Untersuchungen belegen, entsteht das Silber bei der Reduktion des Silber(I)oxids und liegt als Partikel im Nanometer-Bereich auf der noch unreduzierten Oberfläche vor. Damit ist es praktisch identisch mit der Silberphase, die auf technischen Katalysatoren vorliegt.

7.2.2 Mechanismus

Ein Mechanismus wurde formuliert, der den katalytischen Einbau von Sauerstoff in das Epoxid und dabei den Übergang vom Silber(I)oxid zum elementaren Silber beschreibt (sog. „Gitter-Mechanismus“). Bei diesem Mechanismus geht der Sauerstoff direkt aus dem oxidischen Gefüge – ohne molekular frei zu werden – auf das katalytisch aktive Nano-Silber über. Dort wird die Spezies gebildet, die selektiv für die Epoxidation des Ethylens ist.

Wie die Aktivierungsenergien zeigen, wird nur in Anwesenheit von Ethylen ein energetisch favorisierter Übergangszustand zwischen diesem Molekül und dem Gitter-Sauerstoff eingenommen, was dann zur Partialoxidation des Olefins führt. Das Oxid dient dabei als Sauerstoff-Speicher. Die Oxidation von Propylen erfordert eine wesentlich höhere Aktivierung und endet stets im vollständigen Abbau zu den Totaloxidationsprodukten. Dieser Reaktionsweg verläuft somit nicht über die Abstraktion von allylischem Wasserstoff, die vergleichsweise leicht zu aktivieren sein sollte. Die katalytische Rolle von Silber für diese Partialoxidation wird damit erneut unterstrichen.

7.2.3 Modell des technischen Katalysators

Im Sinne des Separationsansatzes stellt das System Silbercarbonat mit seinem Folgeprodukt Silber(I)oxid unter Ethylen ein Modell des technischen Katalysators dar. Bei niedrigen Temperaturen ist die Aktivkomponente Silber mit Carbonaten vergiftet (=Silbercarbonat). Diese müssen thermisch entfernt werden, da sie von einer reduktiven Gasatmosphäre nicht angegriffen werden, sondern erst bei erhöhter Temperatur desorbieren. Danach wird der technische Katalysator, bestehend aus nanokristallinem Silber⁰ auf der Oberfläche eines Trägermaterials (gewöhnlich Aluminiumoxid), durch Silber(I)oxid vertreten, auf dessen Oberfläche die reduzierten Silberpartikel vorliegen.

Die Mechanismen, mit denen die Partialoxidation in einen oder anderen System abläuft, unterscheiden sich nur unwesentlich. Im Unterschied zum technischen System, wo der am Metall adsorbierte Sauerstoff aus der Gasphase stammt, wird beim Oxid der Sauerstoff direkt aus dessen Gefüge bereitgestellt, ohne zuvor molekular in die Gasphase überzutreten.

7.3 Methodische und Apparative Entwicklungen

Als Werkzeuge standen für diese Messungen Thermogravimetrie/Differenzthermoanalyse (TG/DTA), Massenspektrometrie (TPR-MS), Rasterelektronenmikroskopie (REM) gekoppelt mit Energiedispersiver Röntgenanalytik (EDX) und Infrarot-Spektroskopie in Diffuser Reflexion (DRIFTS) ergänzt durch eine neuentwickelte Differenzthermoanalyse unter Einsatz eines Pyrometers (Pyrometer-DTA) zur Verfügung. Diese neue simultane Methode wurde im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und erstmals erfolgreich angewandt. Dazu waren der Einbau einer berührungslosen Temperaturmessung in die bestehende DRIFTS-Anlage und die Automatisierung des vorhandenen Aufbaus notwendig.


7.3.1 Automatisierung

Für die Einbindung der berührungslosen Temperaturmessung in den bestehenden Messaufbau waren neben einigen mechanischen Modifikationen die vollständige Automatisierung der Anlage erforderlich. Die wichtigsten apparativen Veränderungen waren der Einbau eines Stellmotors zur Drehung des DRIFTS-Probentellers und die Einrichtung einer automatischen Stickstoff-Nachfüllung für den MCT-Detektor.

Die Einbettung der Ansteuerungen aller Geräte (Spektrometer, Pyrometer, Drehmotor) in eine Integrierte Entwicklungsumgebung gestattet den vollautomatischen Betrieb der Anlage einschließlich Datenaufzeichnung. Dies vereinfacht den Betrieb der Messeinrichtung und ermöglicht aufgrund der Verknüpfung der Informationen von DRIFTS und Pyrometer-DTA integrierte Untersuchungen an Katalysatorproben.

7.3.2 DRIFTS/Pyrometer-DTA

Die Stärke der DRIFT-Spektroskopie liegt vor allem in der Identifizierung chemischer Substanzen und der Erklärung physikalischer und chemischer Vorgängen anhand spektroskopischer Veränderungen. Für eine fundierte kinetische Auswertung der hier untersuchten Reaktionen erwies sie sich jedoch als zu wenig fein zeitlich aufgelöst. Dazu ist eine zu den spektroskopischen Messungen simultane, d. h. gleichzeitige Datenaufnahme mit einer thermischen Methode notwendig. Da es sich um eine berührungslose Messmethode handelt, erweist sich Pyrometrie als ideal.



Durch die Implementierung eines Pyrometers konnten erstmals Temperaturen von technischen Katalysatoren in-situ, d. h. unter reaktiven Gasatmosphären und bei erhöhter Temperatur, gemessen werden. Da es sich um eine berührungslose Messmethode handelt, kann in jedem Fall ein unerwünschter katalytischer Einfluss auf die untersuchte Reaktion – wie im Falle von berührender Temperaturmessung mittels Thermoelementen denkbar – ausgeschlossen werden. Darin besteht wohl der größte Vorteil dieser Methode.

Diese neue simultane Methode erlaubte im Gegensatz zur reinen DRIFT-Spektroskopie, kinetische Parameter (z. B. die Aktivierungsenergie) zu bestimmen, wie dies auch aus DTA-Messungen möglich ist. Sie wird daher als DRIFTS/Pyrometer-DTA bezeichnet. Dementsprechend zeigten die mit der Pyrometer-DTA durchgeführten Versuche Ergebnisse, die mit solchen aus der gewöhnlichen TG/DTA vergleichbar sind: Reaktionstemperaturen und Aktivierungsenergien lagen in der gleichen Größe.

Gegenüber der reinen DRIFT-Spektroskopie ermöglicht die simultane Aufnahme von Spektren und berührungslosen Thermosignalen Aussagen gesteigerten Inhalts über die Prozesse in der Probe. Reaktionen konnten nachgewiesen werden, die mit anderen Methoden nicht beobachtet werden konnten und den pyrometrisch detektierten Vorgängen konnten DRIFT-spektroskopisch erkennbare Veränderungen zugeordnet werden. Natürlich stehen dem Verfahren alle Möglichkeiten der DRIFT-Spektroskopie offen.

7.4 Ausblick

Wie so oft in der Wissenschaft entstehen mit der Beantwortung weniger Fragen zahlreiche neue. Damit ist die naturwissenschaftliche Forschung vermutlich das einzige wahre „Perpetuum Mobile“ [HOL-95]. Auch in Anbetracht der vorliegenden Arbeit bleiben einige Fragen offen:

Wie ist der Übergang vom oxidischen Sauerstoff zur selektiven Spezies?

Wie muss man sich diese selektive Spezies vorstellen?

Wie schaut der Übergangszustand zwischen Ethylen und Sauerstoff aus?

Wie und warum wird Propylen vollständig abgebaut?

Hier sind weiterhin (oberflächen-)spektroskopische und andere Methoden gefragt, von denen schon viele auf das Silber/Sauerstoff-System Anwendung gefunden haben und weiter finden werden.

Die zweite Bedeutung des eingangs genannten Begriffs *κατάλυσις* lautet übrigens interessanterweise „Ort der Einkehr“ oder „Ausspannung“. Angesichts zahlreicher offener Fragen in der heterogenen Katalyse kann davon natürlich keine Rede sein. Und so bleibt dieses Gebiet auch zukünftig ein spannendes Betätigungsfeld mit vielen Herausforderungen und noch mehr Chancen.

8 Literatur

- AKI-68 K. Akita und M. Kase *J. Phys. Chem.* **1968**, 72 (3), 906-913.
- ALD-81 *Aldrich FT-IR Condensed Phase Library*, Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI, **1981**.
- ALT-81 E. Alter, L. Bruns und W. Volprecht (EC Erölchemie GmbH), DE 3014091, **1981**.
- BAL-98 B. Bal'zhinimaev, V. Zaikovskii, L. Pinaeva, A. Romanenko und G. Ivanov *Kinet. Catal.* **1998**, 39 (5), 714-719.
- BAO-93a X. Bao, M. Muhler, B. Pettinger, R. Schlögl und G. Ertl *Catal. Lett.* **1993**, 22 (3), 215-225.
- BAO-93b X. Bao, B. Pettinger, G. Ertl und R. Schlögl *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1993**, 97 (3), 322-325.
- BAR-02 J. Bartel, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg, **2002**.
- BAR-72 P. Barnes und F. Stone *Thermochim. Acta* **1972**, 4 (2), 105-115.
- BIE-04 R. Bierbaum, M. Nüchter und B. Ondruschka *Chem. Ing. Tech.* **2004**, 76 (7), 961-965.
- BON-62 G. Bond *Catalysis by Metals*, Academic Press, London, **1962**.
- BOR-57 H. Borchardt und F. Daniels *J. Amer. Chem. Soc.* **1957**, 79, 41-46.
- BOR-98 A. Boronin, S. Koscheev, O. Kalinkina und G. Zhidomirov *React. Kinet. Catal. Lett.* **1998**, 63 (2), 291-296.
- BOW-80 M. Bowker, M. Barteau und R. Madix *Surf. Sci.* **1980**, 2-3, 528-548.
- BRA-89 W. Bracht *Elektrowärme International, Edition B: Industrielle Elektrowärme* **1989**, 47 (5), B 277-B 281.

-
- BUG-99 *Ethyleneoxide* auf <http://www.ethyleneoxide.com/> (Old World Industries, The Dow Chemical Company, Shell Chemical Company, Sunoco, Inc. and Equistar Chemicals, LP), **1999**.
- BUL-91a D. Bulushev und A. Khasin *React. Kinet. Catal. Lett.* **1991**, 44 (2), 421-425.
- BUL-91b D. Bulushev und A. Khasin *React. Kinet. Catal. Lett.* **1991**, 44 (2), 439-444.
- BÖH-99 R. Böhling, A. Drochner, M. Fehlings, D. König und H. Vogel *Chem. Ing. Tech.* **1999**, 71 (3), 226-230.
- CAR-88 E. Carter und W. Goddard III *J. Catal.* **1988**, 112 (1), 80-92.
- CAR-89 E. Carter und W. Goddard III *Surf. Sci.* **1989**, 209 (1-2), 243-289.
- CHR-01 A. Christy, Y. Ozaki und V. Gregoriou in *Comprehensive Analytical Chemistry* (D. Barceló, Hrsg.), Wilson & Wilson, Amsterdam, **2001**, 105 -194.
- CMR-01 "Ethylene Oxide" in *Chemical Market Reporter*, **20.08.2001**.
- CON-91 P. Connor, S. Kovenklioglu und D. Shelly *Appl. Catal.* **1991**, 71, 247-263.
- COU-05 J. Couves, M. Atkins, M. Hague, B.H. Sakakini, K.C. Waugh *Catal. Lett.* **2005**, 99(1-2), 45-53.
- CW-02 "Ethylene Oxide – Ethylene Glycol" in *Chemical Week*, **03.04.2002**.
- CZA-66 A. Czanderna *J. Colloid Interface Sci.* **1966**, 22 (5), 482-490.
- DAL-86 S. Dallek, W. West und B. Larrick *J. Electrochem. Soc.* **1986**, 133 (12), 2451-2454.
- DEA-92 J. Dean *Lange's Handbook of Chemistry*, McGraw-Hill, New York, **1992**.
- DIN-99 DIN 51005 *Thermische Analyse*, **1999**.
- DRO-00 A. Drochner, M. Fehlings, K. Krauß und H. Vogel *Chem. Eng. Tech.* **2000**, 23 (4), 319-322.
- DRO-02 A. Drochner, *Dissertation*, TU Darmstadt, **2003**.

-
- DRO-99a A. Drochner, M. Fehlings, K. Krauß und H. Vogel *Chem. Ing. Tech.* **1999**, 71 (8), 861-864.
- DRO-99b A. Drochner, M. Fehlings, K. Krauß und H. Vogel *GIT Labor-Fachzeitschrift* **1999**, 5, 476-479.
- EIC-62 W. Eichenauer, G. Müller, *Z. Metallkde.* **1962**, 53 (5), 321-324.
- ENG-76 H. Engelhardt und D. Menzel *Surf. Sci.* **1976**, 57 (2), 591-618.
- EPL-98 W. Epling, G. Hoflund und G. Salaita *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102 (12), 2263-2268.
- ERT-97 *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Ertl, G., Knözinger, H., Weitkamp, J, Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim, **1996**.
- FER-94 E. Fernandes, A. Benesi und M. Vannice *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 8498-8506.
- FOR-75 E. Force und A. Bell *J. Catal.* **1975**, 38, 440-460.
- FRE-97 H.-J. Freund *Angew. Chem.* **1997**, 109, 444-468.
- FUL-78 M. Fuller und P. Griffiths *Anal. Chem.* **1978**, 50 (13), 1906-1910.
- GER-02 C. Gerthsen *Physik*, Springer-Verlag, Berlin, **2002**.
- GME-71a div. in *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie* (Gmelin-Institut für Anorganische Chemie, Hrsg.), Carl Winter's Universitätsbuchhandlung, Heidelberg, **1971**, 32 -134.
- GME-71b div. in *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie* (Gmelin-Institut für Anorganische Chemie, Hrsg.), Carl Winter's Universitätsbuchhandlung, Heidelberg, **1971**, 273 -296.
- GRI-00 A. Griebel, *Diplomarbeit*, TU Darmstadt, **2000**.
- GRI-82 P. Griffiths und M. Fuller *Adv. Infrared Raman Spectr.* **1982**, 9, 63-63-192.
- GRI-84 B. Griffe, E. Blues und D. Bryce-Smith *Appl. Catal.* **1984**, 10 (3), 303-312.

-
- GÜN-96 H. Günzler und H. Heise *IR-Spektroskopie - Eine Einführung*, Wiley-VCH, Weinheim, **1996**.
- HAN-58 M. Hansen und K. Anderko *Ag-O Silver Oxygen*, McGraw-Hill, New York, **1958**.
- HEN-93 C. Henriques, M.F. Portela, C. Mazzocchia und E. Guglielminotti *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1993**, 75, 1995-1998.
- HER-96 D. Herein, A. Nagy, H. Schubert, G. Weinberg, E. Kitzelmann und R. Schlögl *Z. Phys. Chem.* **1996**, 197 (1+2), 67-96.
- HOL-95 A. Holleman und N. Wiberg *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **1995**.
- HOL-98 A. Holzwarth, H.-W. Schmidt und W. Maier *Angew. Chem.* **1998**, 110 (19), 2788-2792.
- JAN-88 M. Jansen und P. Fischer *J. Less Common Met.* **1988**, 137, 123-131.
- KAB-63 S. Kabalkina, S. Popova, N. Serebrajanaja und L. Vereshchagin *Doklady Akademii Nauk SSSR* **1963**, 152, 853-855.
- KAM-07 P. Kampe, *Dissertation*, TU Darmstadt, **2007**.
- KEA-66 N. Keats und P. Scaife *Talanta* **1966**, 13 (1), 156-158.
- KIL-74 P. Kilty und W. Sachtler *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1974**, 10 (1), 1-16.
- KIS-56 H. Kissinger *J. Res. Natl. Bur. Standards* **1956**, 57 (4), 217-221.
- KIS-57 H. Kissinger *Anal. Chem.* **1957**, 29, 1702-1706.
- KO-89 H.-W. Ko und H.-J. Chuang *Proc. Natl. Sci. Counc. ROC(A)* **1989**, 13 (3), 145-149.
- KOL-72 W. Kollen und A. Czanderna *J. Colloid Interface Sci.* **1972**, 38 (1), 152-164.
- KON-04 J. Kong und A. Shih *SAE Journal* **2004**, SP-1862, 99-112.
- KOR-64 G. Kortüm und H. Delfs *Spectrochim. Acta* **1964**, 20 (3), 405-413.

-
- KOR-69 G. Kortüm *Reflectance Spectroscopy*, Springer-Verlag, New York, **1969**.
- KOR-90 E. Korte in *Analytiker-Taschenbuch* (H. Günzler, R. Borsdorf, W. Fresenius und W. Huber, Hrsg.), Springer-Verlag, Berlin, **1990**, 91 -123.
- KRA-00 K. Krauß, *Dissertation*, TU Darmstadt, **2000**.
- KRI-93 P. Kripylo, K.P. Wendtland und F. Vogt *Heterogene Katalyse in der chemischen Technik*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1993**.
- KRU-86 D. Krug in *Untersuchungsmethoden in der Chemie* (H. Naumer und W. Heller, Hrsg.), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1986**, 10 -20.
- KUB-31 P. Kubelka und F. Munk *Z. Tech. Physik* **1931**, 12, 593-601.
- KUB-48 P. Kubelka *J. Opt. Soc. Am.* **1948**, 38 (2), 448-457.
- KUN-03 J. Kunert *Dissertation*, TU Darmstadt, **2003**.
- KUN-99 J. Kunert *Diplomarbeit*, TU Darmstadt, **1999**.
- LAP-97 I. Lappas *Diplomarbeit*, TU Darmstadt, **1997**.
- LEF-31 T. Lefort (Société Francaise de Catalyse Généralisée), FR 729952, **1931**.
- LVO-99 B. L'vov *Thermochim. Acta* **1999**, 333 (1), 13-19.
- MAC-78 G. Mackay, M. Lien, A. Hopkinson und D. Bohme *Can. J. Chem.* **1978**, 56 (1), 131-140.
- MAY-89 K. Maynard und M. Moskovits *J. Chem. Phys.* **1989**, 90 (11), 6668-6679.
- MAY-90 K. Maynard und M. Moskovits *Surf. Sci.* **1990**, 225 (1+2), 40-47.
- MCK-97a C. McKee *Appl. Catal., A* **1997**, 148 (2), N8-N9.
- MCK-97b C. McKee *Appl. Catal., A* **1997**, 149 (2), N2-N3.
- MCK-97c C. McKee *Appl. Catal., A* **1997**, 150 (1), N2-N3.
- MCM-54 J. McMillan *Acta Crystallogr.* **1954**, 7, 640.

-
- MED-99 J. Medlin, M. Mavrikakis und M. Barteau *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103 (50), 11169-11175.
- MIL-94 G. Millar, J. Seakins, J. Metson, G. Bowmaker und R. Cooney *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 4, 525-526.
- MIT-93 M. Mitchell *Adv. Chem. Ser.* **1993**, 236, 351-375.
- MON-01 J. Monnier *Appl. Catal., A* **2001**, 221, 73-91.
- MON-83 D. Monti und A. Baiker *J. Catal.* **1983**, 83 (2), 323-335.
- MOU-93 J.A. Moulijn, P.W.N.M. van Leeuwen und R.A. van Santen *Catalysis: in Studies in surface science and catalysis* (J.A. Moulijn Hrsg.) Elsevier Science Publishers **1993**, 79, 401.
- MUR-55 P. Murray und J. White *Trans. Brit. Ceram. Soc.* **1955**, 54, 204-238.
- MÜL-96 U. Müller *Anorganische Strukturchemie*, Teubner, Wiesbaden, **1996**.
- NAG-94 F. Nagel *Dissertation*, TU Dresden, **1994**.
- NAG-99 A. Nagy und G. Mestl *Appl. Catal., A* **1999**, 188 (1,2), 337-353.
- NAK-74 I. Nakamori, H. Nakamura, T. Hayano und S. Kagawa *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1974**, 47 (8), 1827-1832.
- NEI-51 A. Neiding und I. Kazarnovskii *Doklady Akademii Nauk SSSR* **1951**, 78, 713-716.
- NEW-03a 1. *Einführung in Infrarot-Pyrometer* auf <http://www.omega.de/techref/ir-1.html> (Newport Electronics GmbH), **2003**.
- NEW-03b W. Barron 2. *Physikalische Grundlagen der Infrarot-Temperaturmessung* auf <http://www.omega.de/techref/ir-1.html> (Newport Electronics GmbH), **2003**.
- NEW-03c J. Merchant 3. *Infrarot-Temperaturmessung – Theorie und Applikationen* auf <http://www.omega.de/techref/ir-1.html> (Newport Electronics GmbH), **2003**.

-
- NII-98 L. Niinistö in *Analytical Chemistry* (R. Kellner, J.-M. Mermet, M. Otto und H. Widmer, Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, 393 -354.
- NOR-02 P. Norby, R. Dinnebier und A. Fitch *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3628-3637.
- ORT-93 B. Ortiz, F. Walls, F. Yuste, H. Barrios, R. Sanchez-Obregon und L. Pinelo *Synth. Commun.* **1993**, *23* (6), 749-756.
- OTT-04 J. Ott, *Dissertation*, TU Darmstadt, **2004**.
- PAS-97 J. Pastré, *Diplomarbeit*, TU Darmstadt, **1997**.
- PIN-90 L.G. Pinaeva, V.I. Bukhtiyarov, B.S. Balzhinimaev, A. Boronin, V.I. Savchenko, A.A. Ivanov und K.I. Zamaraev *Unsteady State Processes Catal., Proc. Int. Conf.* **1990**, 391-399.
- RAY-02 *Datasheet Thermalert SX TM Serie*, Raytek GmbH, Berlin, **2002**.
- REB-02 S. Rebsdat und D. Mayer in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Electronic Release* (I.E. Board, Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- REE-65 R. Reed, L. Weber und B. Gottfried *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1965**, *4* (1), 38-46.
- REH-91 C. Rehren, M. Muhler, X. Bao, R. Schlögl und G. Ertl *Z. Phys. Chem.* **1991**, *174* (1), 11-52.
- REN-02 H. Renner, G. Schlamp, K. Zimmermann, W. Weise, P. Tews, K. Dermann, A. Knödler, K.-H. Schröder, B. Kempf, H. Lüscho, R. Drieselmann, C. Peter und R. Schiele in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Electronic Release* (I.E. Board, Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**,
- ROV-74 G. Rovida, F. Pratesi, M. Maglietta und E. Ferroni *Surf. Sci.* **1974**, *43* (230), 256.
- ROV-76 G. Rovida *J. Phys. Chem.* **1976**, *80* (2), 150-154.
- SAC-81 W. Sachtler, C. Backx und R. Van Santen *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1981**, *23* (1), 127-149.

-
- SAN-86 R. Van Santen und C. De Groot *J. Catal.* **1986**, 98 (2), 530-539.
- SAN-87 R. Van Santen und H. Kuipers *Adv. Catal.* **1987**, 35, 265-321.
- SAN-97 R. Van Santen in *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (G. Ertl, H. Knözinger und J. Weitkamp, Hrsg.), VCH, Weinheim, **1997**, 2244 -2252.
- SAW-89a Y. Sawada, N. Watanabe, H. Henmi, N. Mizutani und M. Kato *Thermochim. Acta* **1989**, 138, 257-265.
- SAW-89b Y. Sawada, N. Mizutani und M. Kato *Thermochim. Acta* **1989**, 143, 319-324.
- SAW-89c Y. Sawada, N. Mizutani und M. Kato *Thermochim. Acta* **1989**, 146, 177-185.
- SAW-91a Y. Sawada, N. Kanou und N. Mizutani *Thermochim. Acta* **1991**, 183, 279-287.
- SAW-91b Y. Sawada und K. Manabe *J. Therm. Anal.* **1991**, 37 (8), 1657-1663.
- SCA-58 V. Scatturin, P. Bellon und R. Zanetti *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, 8, 462-467.
- SCA-60 V. Scatturin, P. Bellon und A. Salkind *Ric. Scient.* **1960**, 30 (7), 1034-1044.
- SCH-72 D. Schultze *Differentialthermoanalyse*, Verlag Chemie, Weinheim, **1972**.
- SCH-94 H. Schubert, U. Tegtmeier und R. Schlögl *Catal. Lett.* **1994**, 28 (2-4), 383-395.
- SCH-98 J. Schieferdecker in *Sensortechnik* (H.-R. Tränkler und E. Obermeier, Hrsg.), Springer-Verlag, Berlin, **1998**, 953 -1020.
- SEN-01 S. Senkan *Angew. Chem.* **2001**, 113, 322-341.
- SHE-96 N. Sheppard und C. De La Cruz *Adv. Catal.* **1996**, 41, 1-111.
- SKO-96 D. Skoog und J. Leary *Instrumentelle Analytik*, Springer-Verlag, Berlin, **1996**.
- SOL-91 F. Solymosi *J. Mol. Catal.* **1991**, 65 (3), 337-358.
- SPA-72 H. Spath, H. Winkler und K. Torkar *Reactiv. Solids, Proc. Int. Symp., 7th* **1972**, 745-757.
- STA-85 B. Standke und M. Jansen *Angew. Chem.* **1985**, 97, 114-115.

-
- STA-86a B. Standke und M. Jansen *Angew. Chem.* **1986**, 98, 78-79.
- STA-86b B. Standke und M. Jansen *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 535, 39-46.
- STA-87 B. Standke und M. Jansen *J. Solid State Chem.* **1987**, 67, 278-284.
- STU-82 E. Stuve, R. Madix und B. Sexton *Chem. Phys. Lett.* **1982**, 89 (1), 48-53.
- TAK-96 K. Takeda *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143 (2), 418-422.
- TAN-75 S. Tanaka und T. Yamashina *J. Catal.* **1975**, 40 (1), 140-142.
- TIS-90 P. Tissot, H. Lartigue und J.F. Rossignol *Thermochim. Acta* **1990**, 162, 435-444.
- VAS-80 M. Vass und P. Budrugaec *J. Catal.* **1980**, 64, 68-73.
- VDI-95 VDI Richtlinie 3511, Blatt 4 *Technische Temperaturmessungen - Strahlungsthermometrie*, **1995**.
- VER-80 X. Verykios, F. Stein und R. Coughlin *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1980**, 22 (2), 197-234.
- VOG-67 H. Voge und C. Adams *Adv. Catal.* **1967**, 17, 151-221.
- WAT-01 G. Waterhouse, G. Bowmaker und J. Metson *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 3838-3845.
- WAT-03 G. Waterhouse, G. Bowmaker, J. Metson und J. Metson *Appl. Surf. Sci.* **2003**, 214 (1-4), 36-51.
- WEI-03 K. Weissemel und H.-J. Arpe *Industrial Organic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- WER-82 A. Werner und H. Hochheimer *Phys. Rev.* **1982**, 29 (9), 5929-5934.
- WIL-04 H. Will, P. Scholz und B. Ondruschka *Chem. Ing. Tech.* **2004**, 76 (3), 272-275.
- WIM-86 O. Wimmers, P. Arnoldy und J. Moulijn *J. Phys. Chem.* **1986**, 90 (7), 1331-1337.
- WOL-97 M. Wolf *Diplomarbeit*, TU Darmstadt, **1998**.
-

-
- WU-75 J. C. Wu, P. Harriott *J. Catal.* **1975**, 39, 395-402.
- WYD-67 T. Wydeven *Aust. J. Chem.* **1967**, 20, 2751-2755.
- WYD-68 T. Wydeven und M. Leban *Anal. Chem.* **1968**, 40 (2), 363-367.
- YON-91 Y. Yong, E. Kennedy und N. Cant *Appl. Catal.* **1991**, 76 (1), 31-48.
- YVO-86 K. Yvon, A. Bezinger, P. Tissot und P. Fischer *J. Solid State Chem.* **1986**, 65, 225-230.
- YVO-87 K. Yvon, A. Bezinger, P. Tissot und P. Fischer *J. Solid State Chem.* **1987**, 68, 380.
- ZIM-99 M. Zimmerhackl, F. Nagel, H. Budzier und G. Hofmann *Technisches Messen* **1999**, 66 (3), 109-115.

9 Anhang

9.1 Massenspektren und TP-ARRHENIUS-Plots der TPR

9.1.1 Silber(I)oxid unter Ethylen

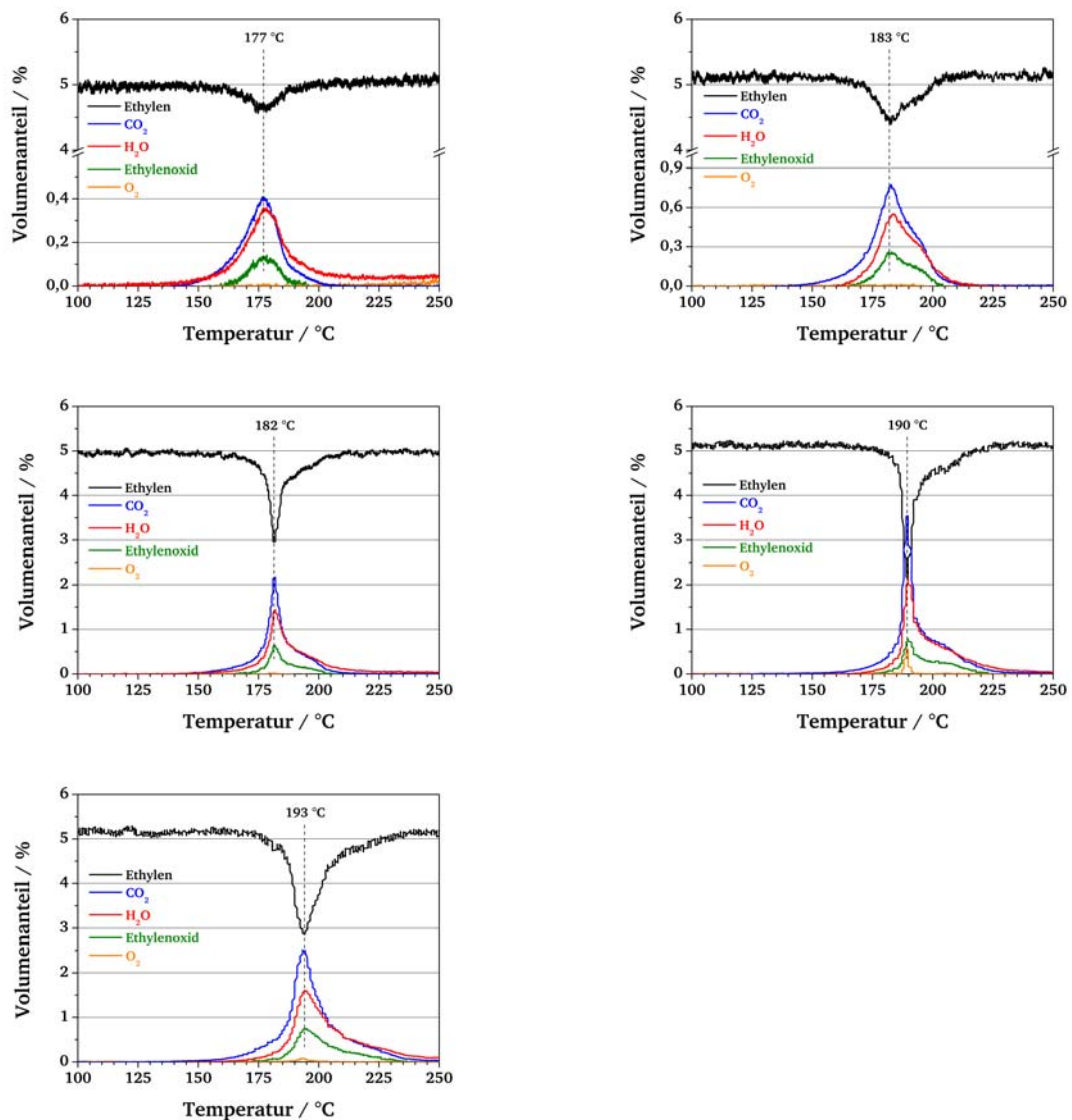
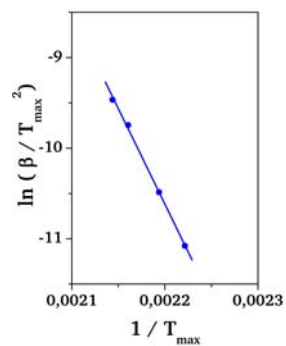


Abb. 9-1: Die Abbildung zeigt die Massenspektren der TP-Reduktion von Silber(I)oxid mit Ethylen. Gezeigt sind die Volumenanteile von Ethylen (schwarz), von den Produkten Kohlendioxid (blau), Wasser (rot), Ethylenoxid (grün) und Sauerstoff (gelb). Die Einwaage betrug jeweils 20 mg, der Volumenstrom 20 mL min⁻¹ (STP) mit ($\varphi_{\text{Ethylen}} = 5\%$ (L L⁻¹)) und $\beta = 2, 5, 10, 15$ und 20 K min⁻¹ (von oben links nach unten rechts).

Tab. 9-1: Eingestellte Heizraten β , korrigierte Heizraten β_{korr} und zugehörige Temperaturen T_{max} der Prozesse bei der TP-Reduktion von Silber(I)oxid mit Ethylen. Daten, die in die Berechnung der Aktivierungsenergie eingehen, sind fett gedruckt.

Heizrate		1. Prozess	
$\beta / (\text{K min}^{-1})$	$\beta_{korr} / (\text{K min}^{-1})$	$T_{max} / ^\circ\text{C}$	T_{max} / K
2	3,13	177,0	450,2
5	5,80	182,7	455,9
10	8,65	182,0	455,2
15	12,55	189,7	462,9
20	16,86	193,3	466,5



$$y = -21079 x + 35,8$$

$$R^2 = 0,9983$$

$$E_a = 175 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Abb. 9-2: Der Temperatur-Programmierte ARRHENIUS-Plot für die TPR von Silber(I)oxid mit Ethylen.

9.1.2 Silber(I,III)oxid unter Ethylen

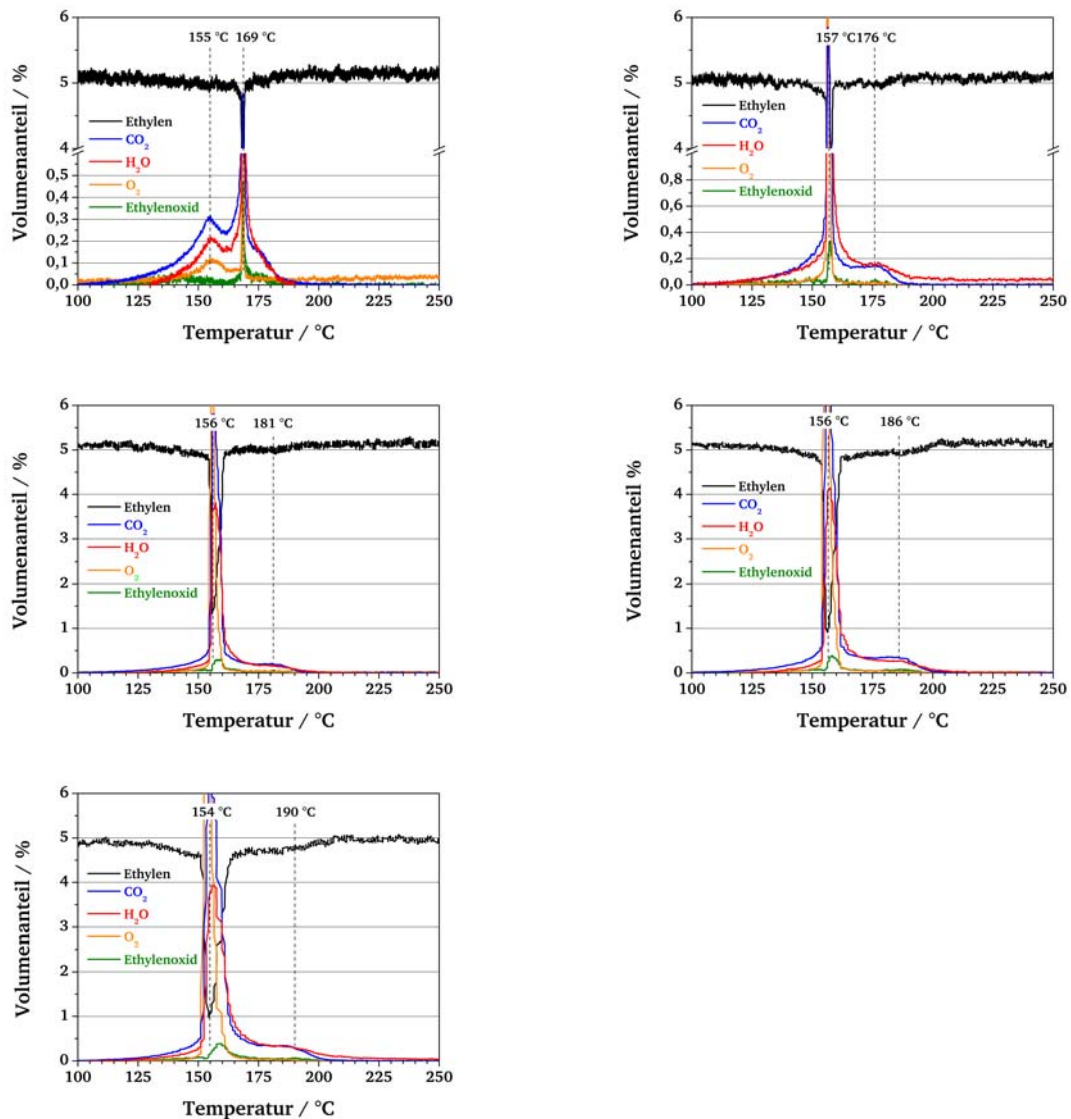
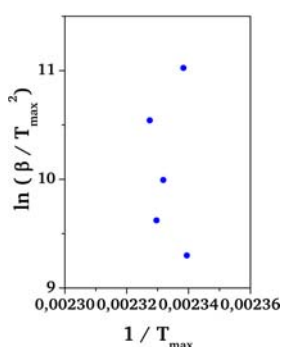


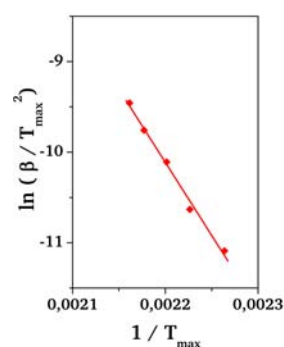
Abb. 9-3: Die Abbildung zeigt die Massenspektren der TP-Reduktion von Silber(I,III)oxid mit Ethylen. Gezeigt sind die Volumenanteile von Ethylen (schwarz), von den Produkten Kohlendioxid (blau), Wasser (rot), Ethylenoxid (grün) und Sauerstoff (gelb). Die Einwaage betrug jeweils 20 mg, der Volumenstrom 20 mL min⁻¹ (STP) mit ($\varphi_{\text{Ethylen}} = 5\%$ (L L⁻¹)) und $\beta = 2, 5, 10, 15$ und 20 K min^{-1} (von oben links nach unten rechts).

Tab. 9-2: Eingestellte Heizraten β , korrigierte Heizraten β_{korr} und zugehörige Temperaturen T_{max} der Prozesse bei der TP-Reduktion von Silber(I,III)oxid mit Ethylen. Daten, die in die Berechnung der Aktivierungsenergie eingehen, sind fett gedruckt.

Heizrate		1. Prozess		2. Prozess	
$\beta / (\text{K min}^{-1})$	$\beta_{korr} / (\text{K min}^{-1})$	$T_{max} / ^\circ\text{C}$	T_{max} / K	$T_{max} / ^\circ\text{C}$	T_{max} / K
2	2,98	154,5	427,7	168,6	441,8
5	4,87	156,5	429,7	176,0	449,2
10	8,40	155,7	428,9	181,1	454,3
15	12,20	156,1	429,3	186,2	459,4
20	16,71	154,3	427,5	189,5	462,7



lineare Regression
nicht zielführend



$$y = -16140 x + 25,4$$

$$R^2 = 0,9923$$

$$E_a = 134 \pm 7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Abb. 9-4: Die Temperatur-Programmierten ARRHENIUS-Plots für die TPR von Silber(I,III)oxid mit Ethylen.

9.2 Thermogramme und TP-ARRHENIUS-Plots der TG/DTA

9.2.1 Silber(I)oxid unter Stickstoff

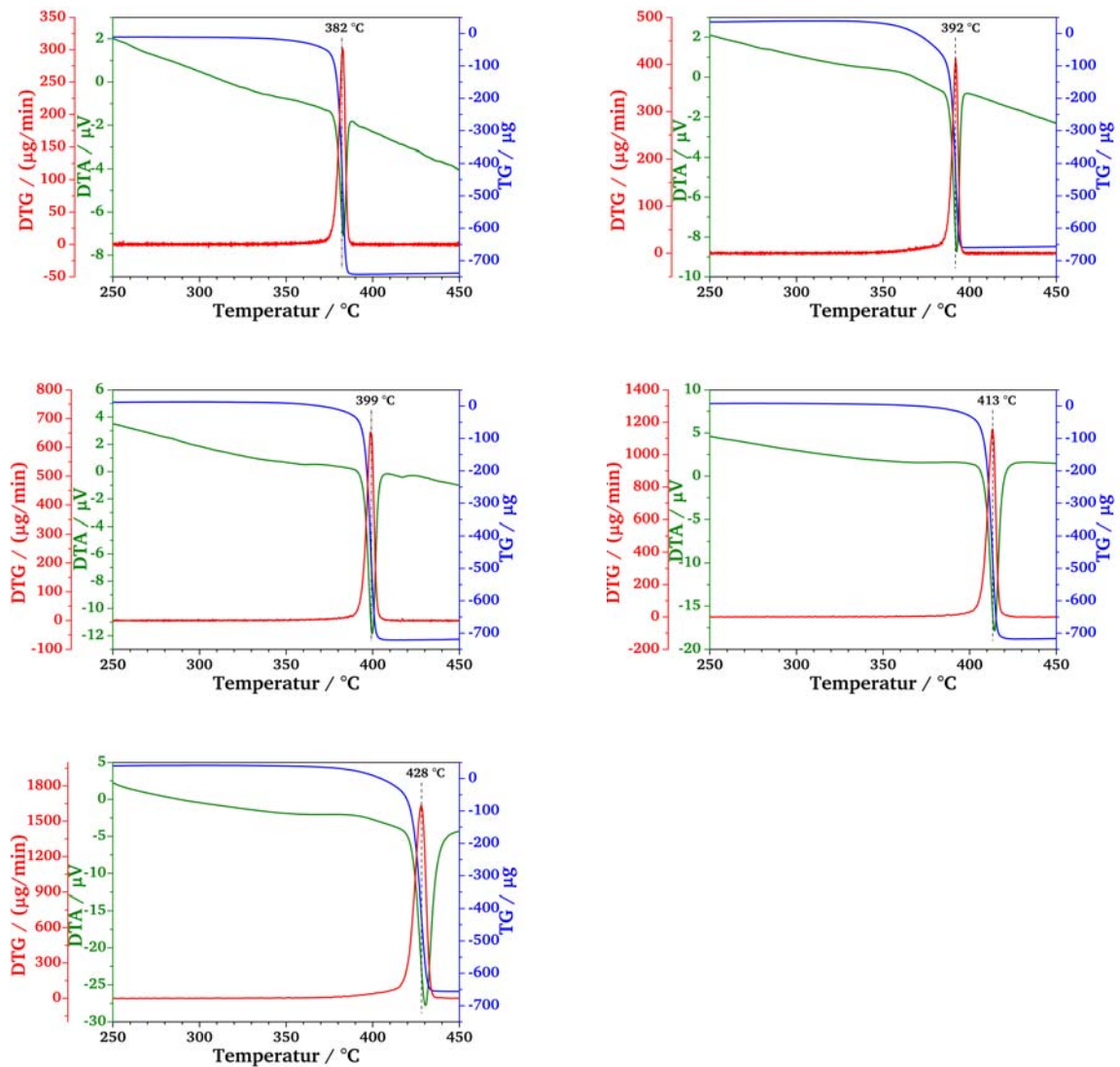
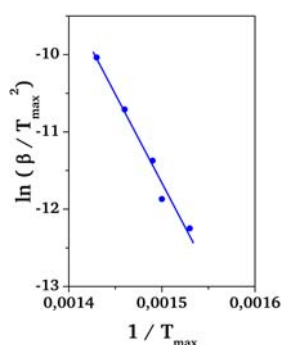


Abb. 9-5: Die Abbildung zeigt die Thermogramme der thermischen Zersetzung von Silber(I)oxid unter Stickstoff mit TG (blau), DTG (rot) und DTA-Signal (grün). Die Einwaage betrug jeweils 10 mg, der Volumenstrom 100 mL min^{-1} und $\beta = 2, 3, 5, 10$ und 20 K min^{-1} (von links oben nach rechts unten).

Tab. 9-3: Eingestellte Heizraten β , korrigierte Heizraten $\beta_{\text{kor}}^{\text{r}}$ und zugehörige Temperaturen T_{max} des Prozesses bei der thermischen Zersetzung von Silber(I)oxid. Daten, die in die Berechnung der Aktivierungsenergie eingehen, sind fett gedruckt.

Heizrate		1. Prozess	
$\beta / (\text{K min}^{-1})$	$\beta_{\text{kor}}^{\text{r}} / (\text{K min}^{-1})$	$T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}} / \text{K}$
2,0	2,1	382,5	655,7
3,0	3,1	391,9	665,1
5,0	5,2	398,7	671,9
10,0	10,5	413,2	686,4
20,0	21,5	427,9	701,1



$$y = -22966 x + 22,8$$

$$R^2 = 0,9816$$

$$E_a = 191 \pm 15 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Abb. 9-6: Der Temperatur-Programmierte ARRHENIUS-Plot für die thermische Zersetzung von Silber(I)oxid.

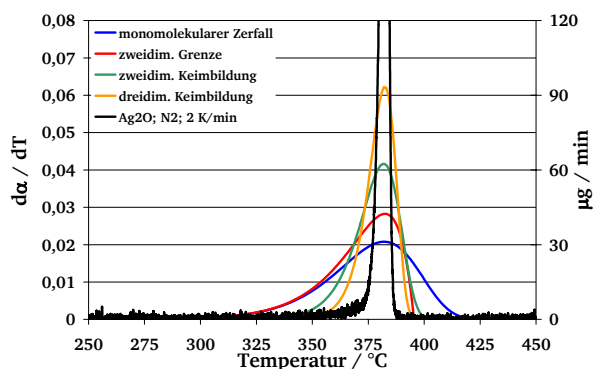


Abb. 9-7: Vergleich eines experimentellen Thermogramms (thermischen Zersetzung von Silber(I)oxid unter Stickstoff bei $\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$) mit einem Satz von modellierten TPR-Profilen (kinetische Reduktionsmodelle nach [WIM-86, MOU-93]). Der experimentelle Verlauf entspricht keinem der betrachteten Keimbildungsmodelle.

9.2.2 Silber(I,III)oxid unter Stickstoff

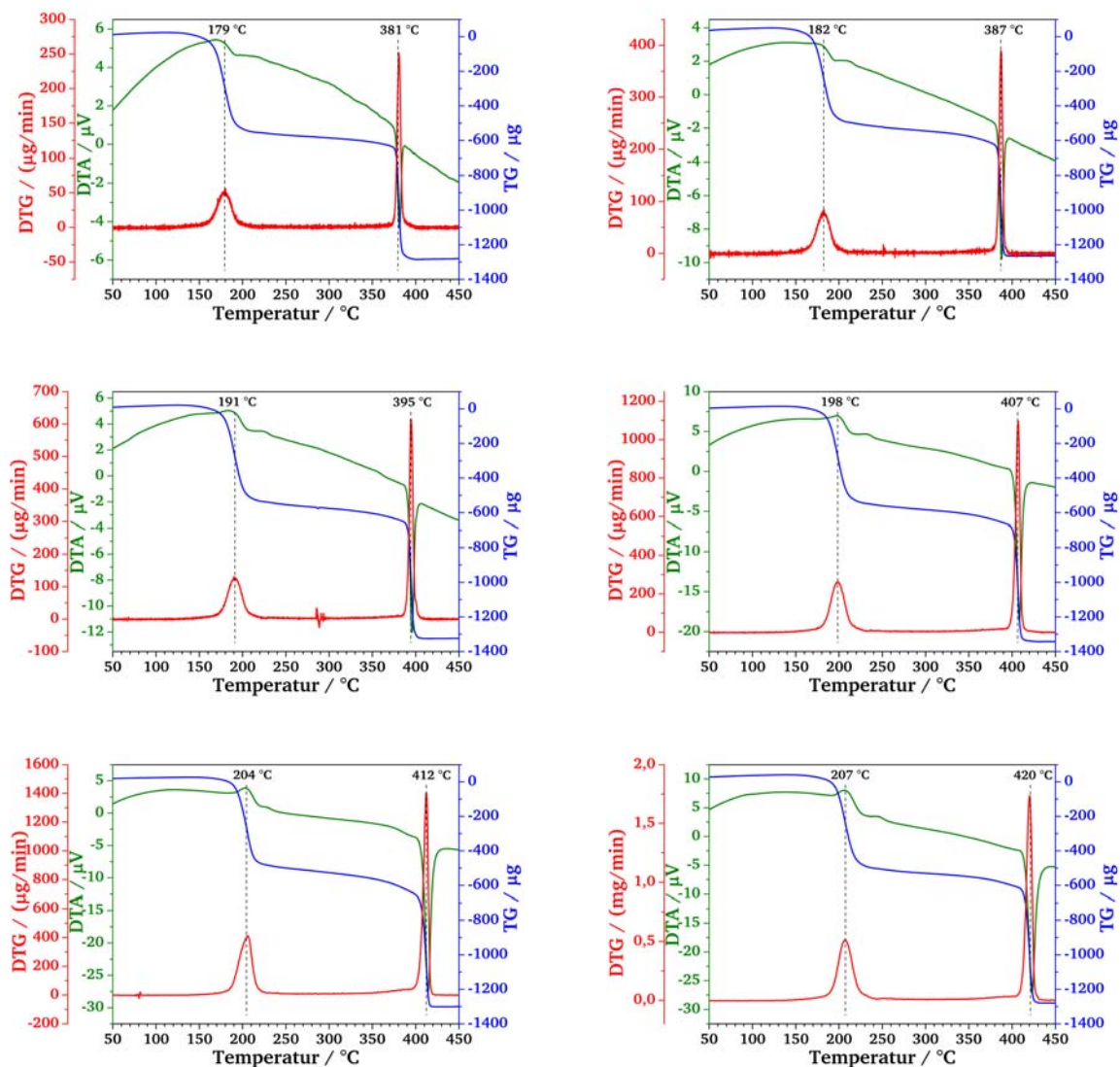
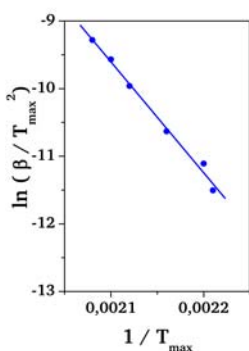


Abb. 9-8: Die Abbildung zeigt die Thermogramme der thermischen Zersetzung von Silber(I,III)oxid unter Stickstoff mit TG-(blau), DTG-(rot) und DTA-Signal (grün). Die Einwaage betrug jeweils 10 mg, der Volumenstrom 100 mL min⁻¹ und $\beta = 2, 3, 5, 10, 15$ und 20 K min⁻¹ (von links oben nach rechts unten).

Tab. 9-4: Eingestellte Heizraten β , korrigierte Heizraten β_{kor} und zugehörige Temperaturen T_{max} der Prozesse bei der thermischen Zersetzung von Silber(I,III)oxid. Daten, die in die Berechnung der Aktivierungsenergie eingehen, sind fett gedruckt.

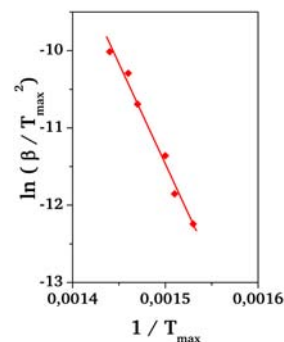
Heizrate		1. Prozess		2. Prozess	
$\beta / (\text{K min}^{-1})$	$\beta_{\text{kor}} / (\text{K min}^{-1})$	$T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}} / \text{K}$	$T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}} / \text{K}$
2,0	2,1	178,7	451,9	380,7	653,9
3,0	3,1	181,9	455,1	387,0	660,2
5,0	5,2	190,8	464,0	394,7	667,9
10,0	10,5	198,4	471,6	406,5	679,7
15,0	15,9	203,5	476,7	411,6	684,8
20,0	21,5	207,2	480,4	419,7	692,9



$$y = -16405 x + 24,9$$

$$R^2 = 0,9920$$

$$E_a = 136 \pm 6 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$y = -25977 x + 27,5$$

$$R^2 = 0,9855$$

$$E_a = 216 \pm 13 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Abb. 9-9: Die Temperatur-Programmierten ARRHENIUS-Plots für die thermische Zersetzung von Silber(I,III)oxid.

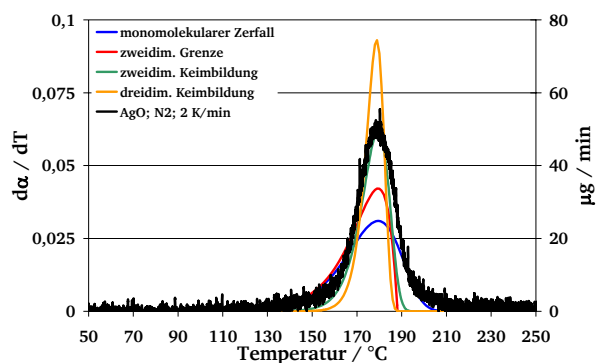


Abb. 9-10: Vergleich eines experimentellen Thermogramms (thermischen Zersetzung von Silber(I,III)oxid unter Stickstoff bei $\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$) mit einem Satz von modellierten TPR-Profilen (kinetische Reduktionsmodelle nach [WIM-86, MOU-93]). Der experimentelle Verlauf entspricht dem Modell der zweidimensionalen Keimbildung.

9.2.3 Silbercarbonat unter Stickstoff

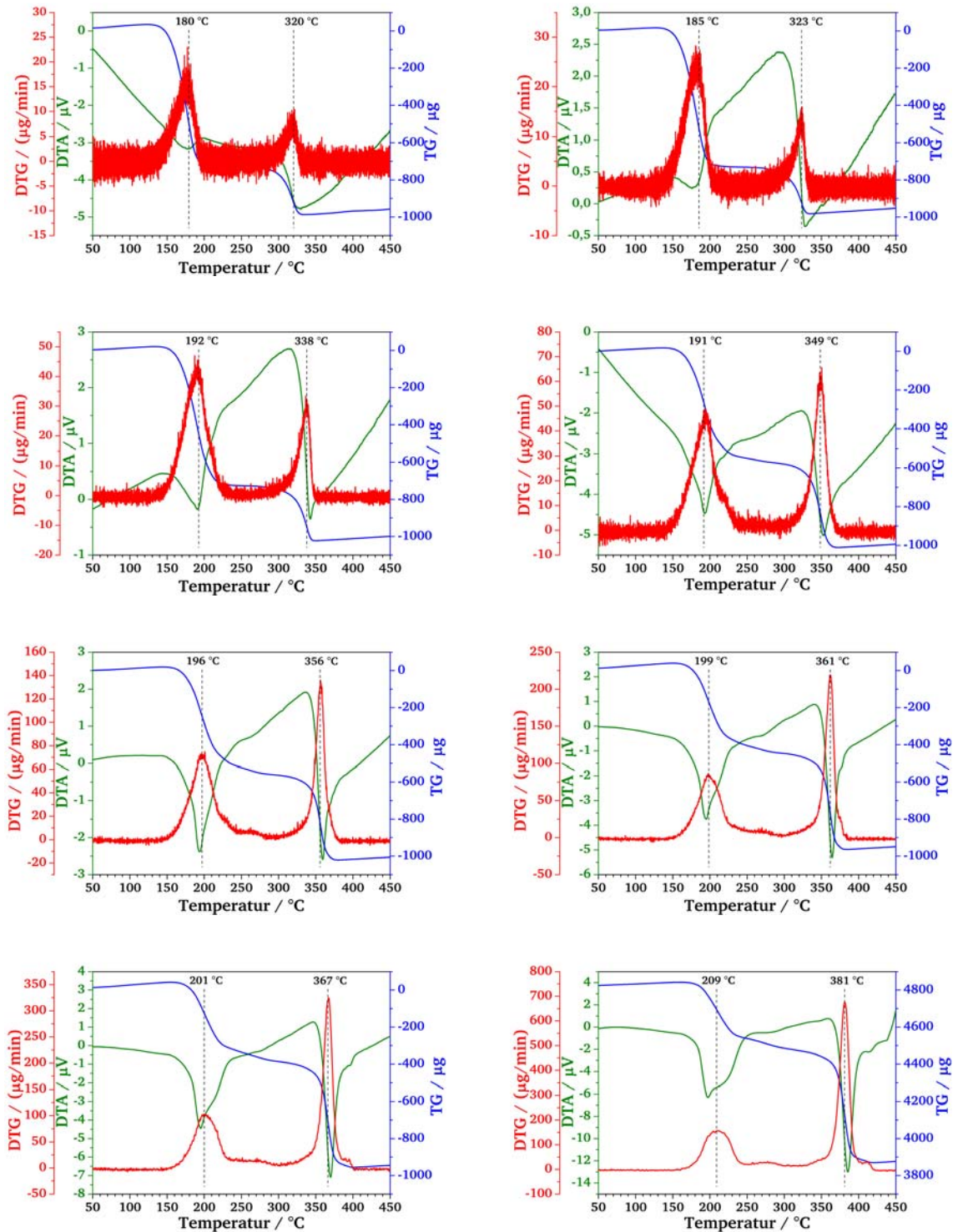


Abb. 9-11: Die Abbildung zeigt die Thermogramme der thermischen Zersetzung von Silbercarbonat unter Stickstoff mit TG-(blau), DTG-(rot) und DTA-Signal (grün). Die Einwaage betrug jeweils 10 mg, der Volumenstrom 100 mL min^{-1} und $\beta = 0,6, 1, 2, 3, 5, 7, 10$ und 20 K min^{-1} (von links oben nach rechts unten).

Tab. 9-5: Eingestellte Heizraten β , korrigierte Heizraten β_{kor} und zugehörige Temperaturen T_{max} der Prozesse bei der thermischen Zersetzung von Silbercarbonat. Daten, die in die Berechnung der Aktivierungsenergie eingehen, sind fett gedruckt. Die *nicht* für den TP-ARRHENIUS-Plot berücksichtigten Werte sind grau dargestellt.

Heizrate		1. Prozess		2. Prozess	
$\beta / (\text{K min}^{-1})$	$\beta_{\text{kor}} / (\text{K min}^{-1})$	$T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}} / \text{K}$	$T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}} / \text{K}$
0,6	0,6	177,1	450,3	319,9	593,1
1,0	1,1	182,1	455,3	324,2	597,4
2,0	2,1	190,7	463,9	337,9	611,1
3,0	3,2	194,5	467,7	347,8	621,0
5,0	5,3	197,2	470,4	356,2	629,4
7,0	7,5	197,8	471,0	361,5	634,7
10,0	11,0	201,8	475,0	367,1	640,3
20,0	22,3	210,1	483,3	381,3	654,5

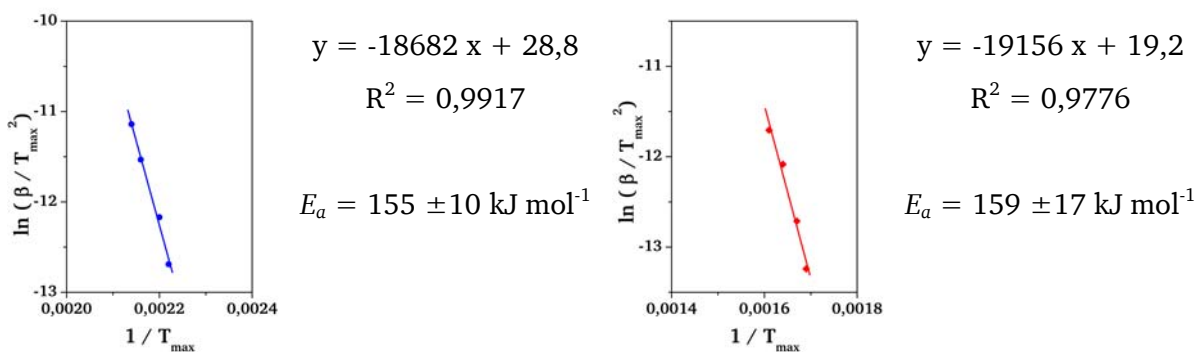


Abb. 9-12: Die Temperatur-Programmierten ARRHENIUS-Plots für die thermische Zersetzung von Silbercarbonat.

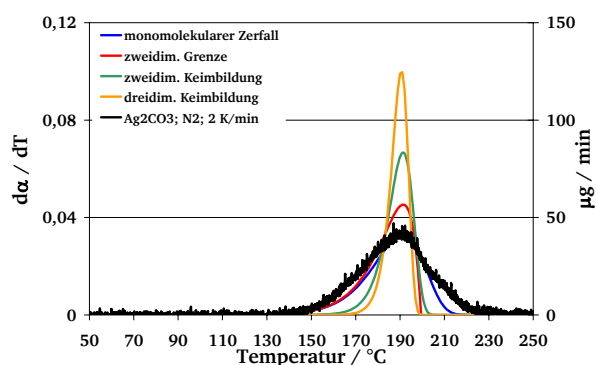


Abb. 9-13: Vergleich eines experimentellen Thermogramms (thermischen Zersetzung von Silbercarbonat unter Stickstoff bei $\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$) mit einem Satz von modellierten TPR-Profilen (kinetische Reduktionsmodelle nach [WIM-86, Mou-93]). Der experimentelle Verlauf entspricht dem Modell des unimolekularen Zerfalls.

9.2.4 Silber(I)oxid unter Ethylen

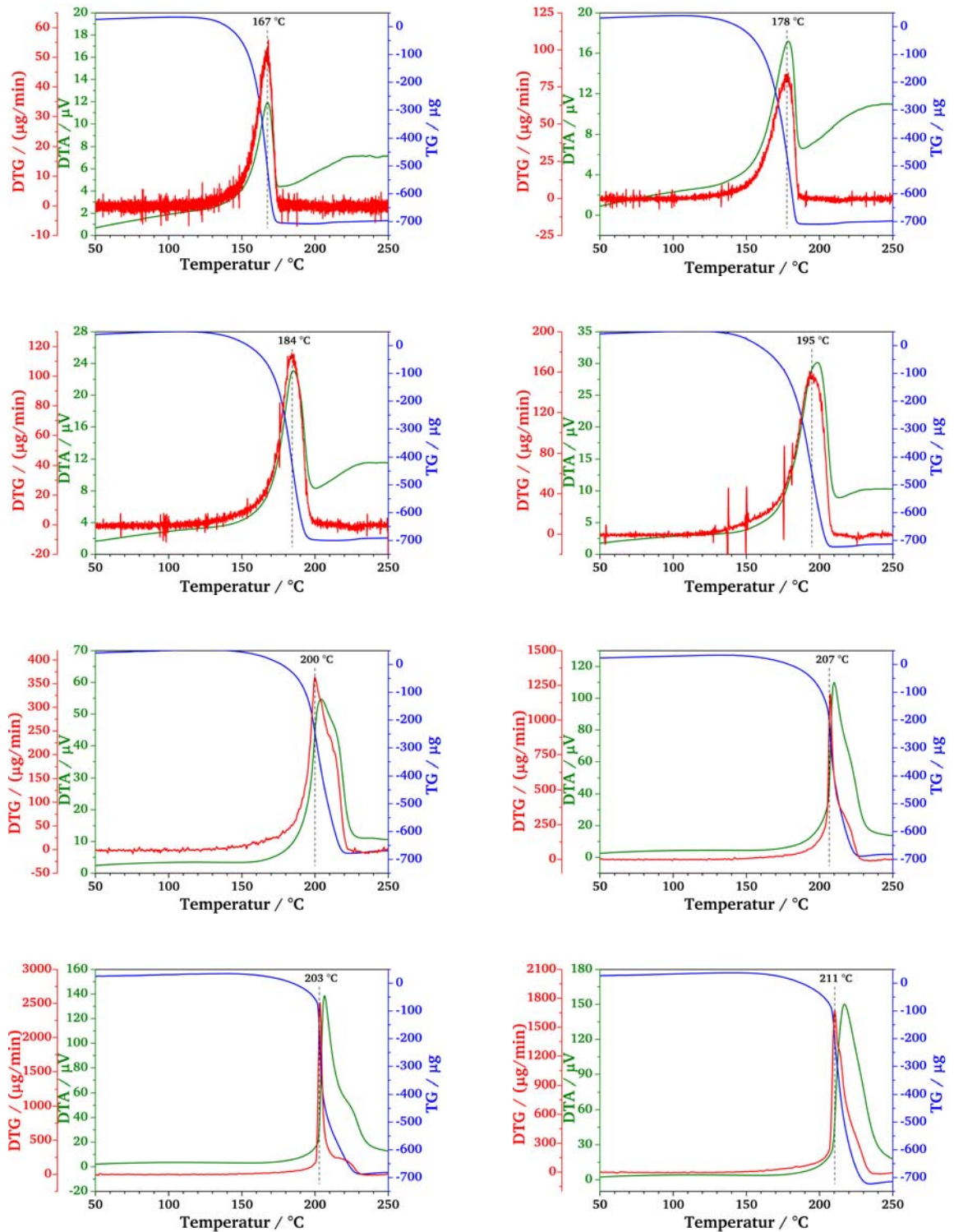


Abb. 9-14: Die Abbildung zeigt die Thermogramme der TP-Reduktion von Silber(I)oxid mit Ethylen mit TG- (blau), DTG-(rot) und DTA-Signal (grün). Die Einwaage betrug jeweils 10 mg, der Volumenstrom 100 mL min^{-1} ($\varphi_{\text{Ethylen}} = 10 \% (\text{L L}^{-1})$) und $\beta = 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20$ und 25 K min^{-1} (von oben links nach unten rechts).

Tab. 9-6: Eingestellte Heizraten β , korrigierte Heizraten β_{korr} und zugehörige Temperaturen T_{max} der Prozesse bei der TP-Reduktion von Silber(I)oxid mit Ethylen. Daten, die in die Berechnung der Aktivierungsenergie eingehen, sind fett gedruckt. Die *nicht* für den TP-ARRHENIUS-Plot berücksichtigten Werte sind grau dargestellt.

Heizrate		1. Prozess	
$\beta / (\text{K min}^{-1})$	$\beta_{\text{korr}} / (\text{K min}^{-1})$	$T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}} / \text{K}$
1,0	1,0	167,0	440,2
2,0	2,1	177,5	450,7
3,0	3,1	184,4	457,6
5,0	5,3	194,9	468,1
10,0	10,6	199,9	473,1
15,0	16,0	207,3	480,5
20,0	21,6	203,4	476,6
25,0	27,1	210,4	483,6

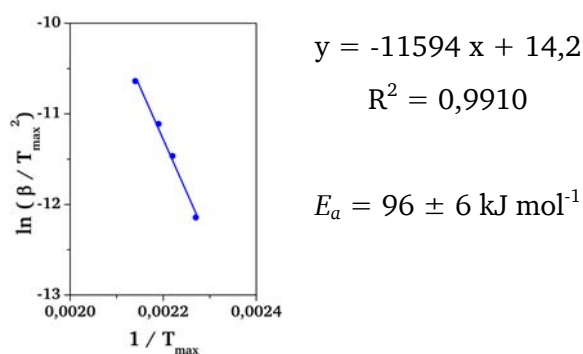


Abb. 9-15: Der Temperatur-Programmierte ARRHENIUS-Plot für die Reduktion von Silber(I)oxid mit Ethylen.

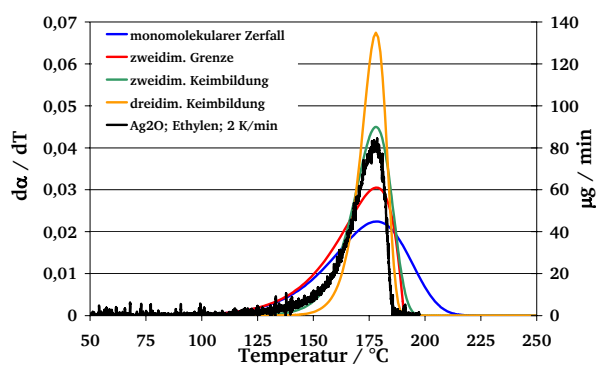


Abb. 9-16: Vergleich eines experimentellen Thermogramms (TP-Reduktion von Silber(I)oxid mit Ethylen bei $\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$) mit einem Satz von modellierten TPR-Profilen (kinetische Reduktionsmodelle nach [WIM-86, MOU-93]). Der experimentelle Verlauf entspricht dem Modell der zweidimensionalen Keimbildung.

9.2.5 Silber(I,III)oxid unter Ethylen

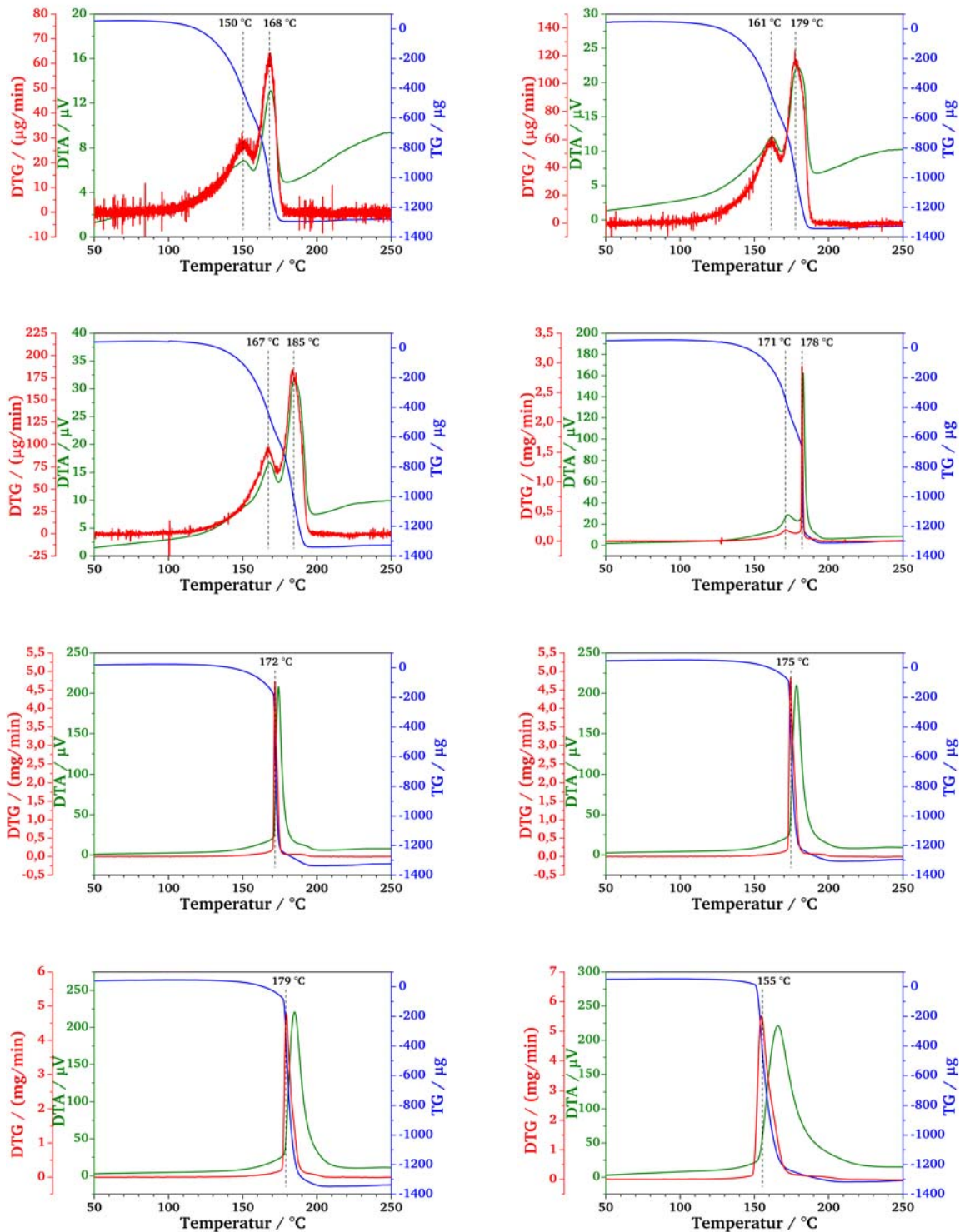
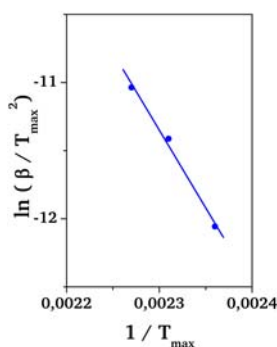


Abb. 9-17: Die Abbildung zeigt die Thermogramme der TP-Reduktion von Silber(I,III)oxid mit Ethylen mit TG- (blau), DTG- (rot) und DTA-Signal (grün). Die Einwaage betrug jeweils 10 mg, der Volumenstrom 100 mL min^{-1} ($\varphi_{\text{Ethylen}} = 10 \% (\text{L L}^{-1})$) und $\beta = 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20$ und 40 K min^{-1} (von oben links nach unten rechts).

Tab. 9-7: Eingestellte Heizraten β , korrigierte Heizraten β_{kor} und zugehörige Temperaturen T_{max} der Prozesse bei der TP-Reduktion von Silber(I,III)oxid mit Ethylen. Daten, die in die Berechnung der Aktivierungsenergie eingehen, sind fett gedruckt. Die *nicht* für den TP-ARRHENIUS-Plot berücksichtigten Werte sind grau dargestellt.

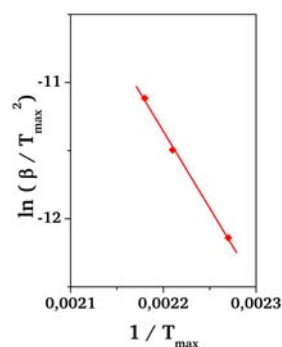
Heizrate		1. Prozess		2. Prozess	
$\beta / (\text{K min}^{-1})$	$\beta_{\text{kor}} / (\text{K min}^{-1})$	$T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}} / \text{K}$	$T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}} / \text{K}$
1,0	1,0	150,1	423,3	168,0	441,2
2,0	2,1	160,6	433,8	178,8	452,0
3,0	3,1	167,0	440,2	184,8	458,0
5,0	5,2	173,0	446,2	182,2	455,4
10,0	10,6	171,0	444,2	178,0	451,2
15,0	16,0				
20,0	21,6				
40,0	44,8				



$$y = -11249 x + 14,9$$

$$R^2 = 0,9926$$

$$E_a = 94 \pm 8 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$y = -12260 x + 13,5$$

$$R^2 = 0,9983$$

$$E_a = 102 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Abb. 9-18: Die Temperatur-Programmierten ARRHENIUS-Plots für die beiden Prozesse der Reduktion von Silber(I,III)oxid mit Ethylen.

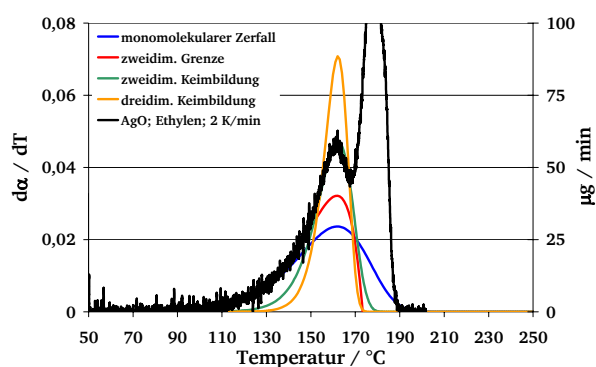


Abb. 9-19: Vergleich eines experimentellen Thermogramms (TP-Reduktion von Silber(I,III)oxid mit Ethylen bei $\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$) mit einem Satz von modellierten TPR-Profilen (kinetische Reduktionsmodelle nach [WIM-86, MOU-93]). Der experimentelle Verlauf entspricht am ehesten dem Modell der zweidimensionalen Keimbildung.

9.2.6 Silbercarbonat unter Ethylen

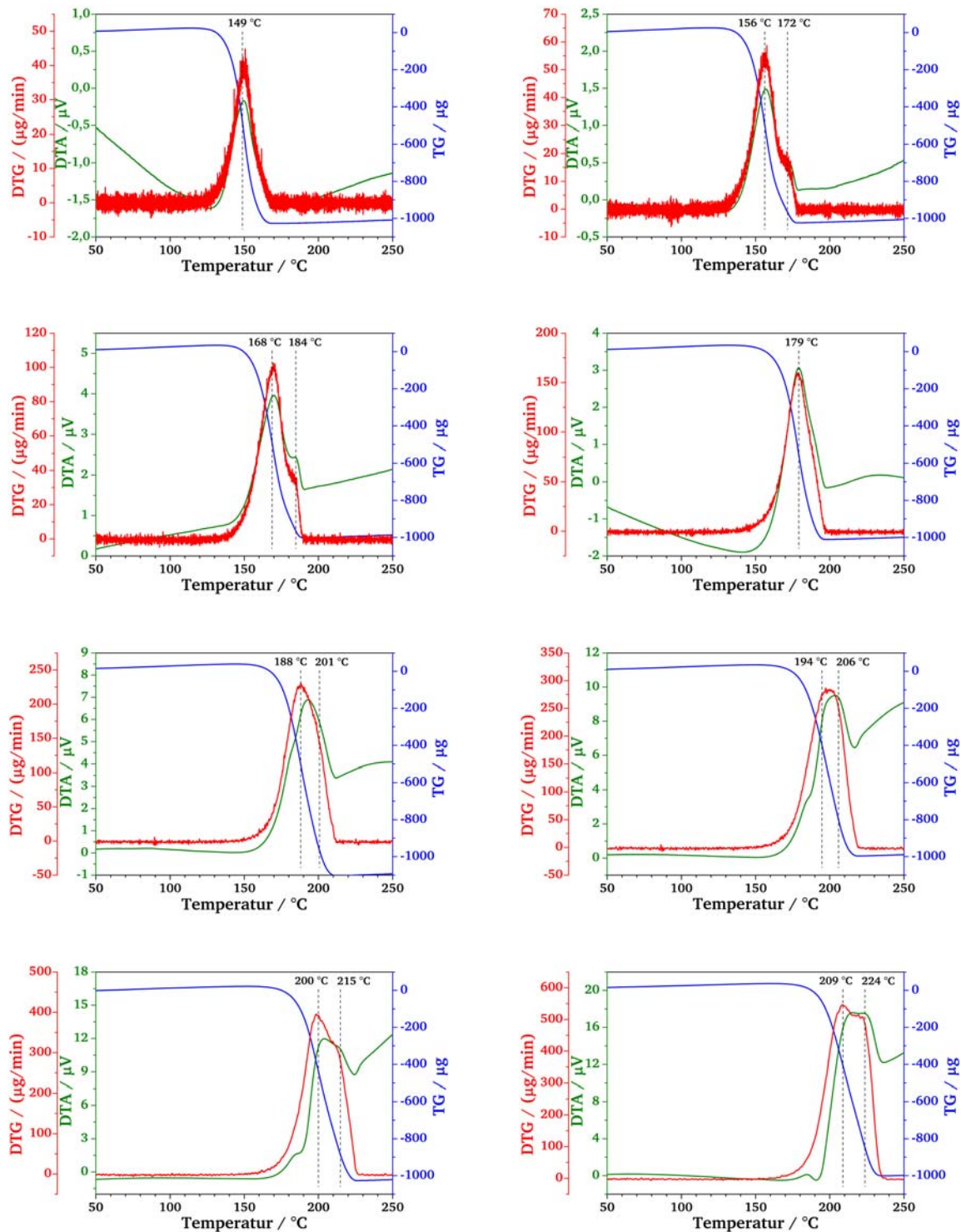


Abb. 9-20:

Die Abbildung zeigt die Thermogramme der TP-Reduktion von Silbercarbonat mit Ethylen mit TG- (blau), DTG- (rot) und DTA-Signal (grün). Die Einwaage betrug jeweils 10 mg, der Volumenstrom 100 mL min^{-1} ($\varphi_{\text{Ethylen}} = 10 \% (\text{L L}^{-1})$) und $\beta = 0,6, 1, 2, 3, 5, 7, 10$, und 15 K min^{-1} (von oben links nach unten rechts).

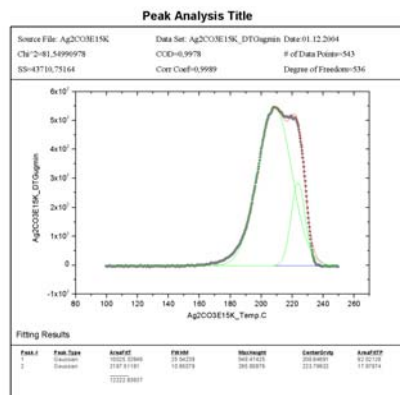
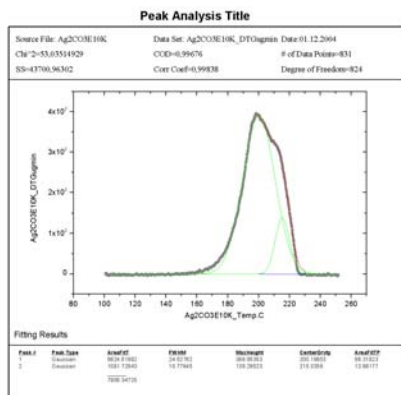
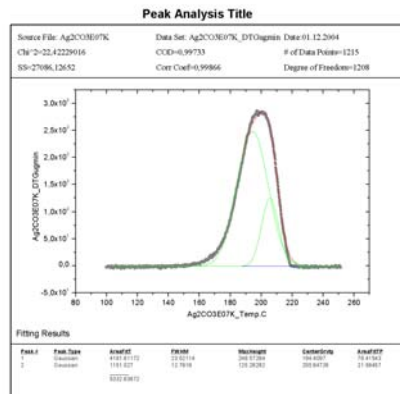
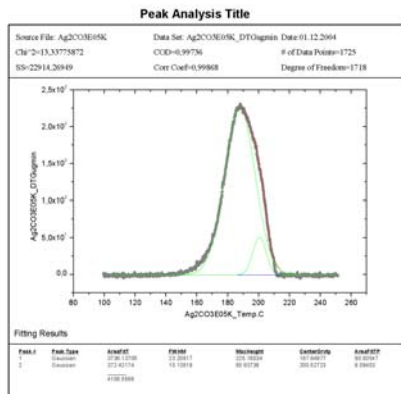
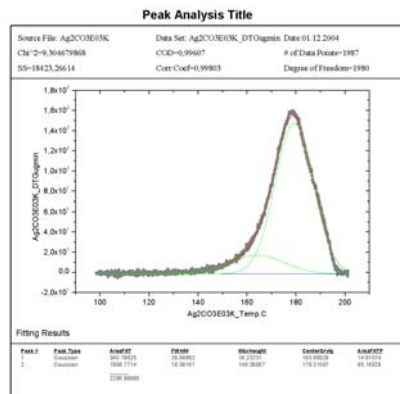
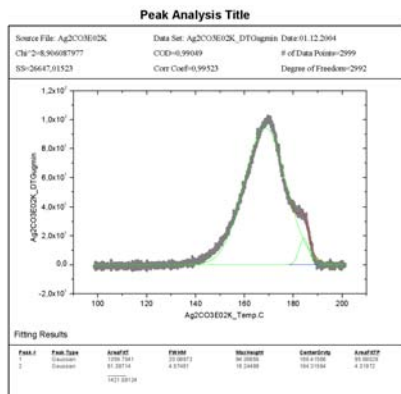
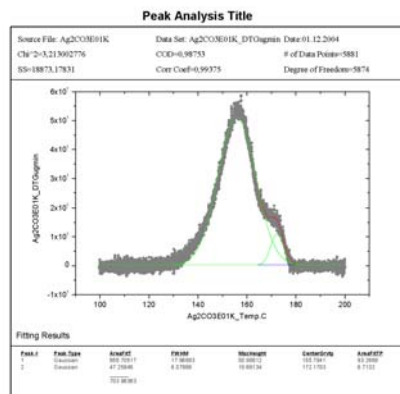
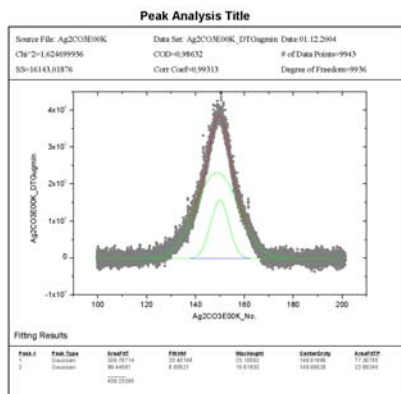
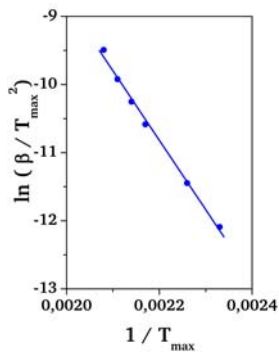


Abb. 9-21: Die Abbildung zeigt für die TP-Reduktion von Silbercarbonat mit Ethylen die Entfaltung der beiden Prozesse über Anpassung an eine GAUß-Verteilung (mittels Peak Fitting Modul von ORIGINPRO 7.0, $\beta = 0,6, 1, 2, 3, 5, 7, 10$, und 15 K min^{-1} von oben links nach unten rechts).

Tab. 9-8: Eingestellte Heizraten β , korrigierte Heizraten β_{korr} und zugehörige Temperaturen T_{max} der Prozesse bei der TP-Reduktion von Silbercarbonat mit Ethylen. Daten, die in die Berechnung der Aktivierungsenergie eingehen, sind fett gedruckt. Die *nicht* für den TP-ARRHENIUS-Plot berücksichtigten Werte sind grau dargestellt.

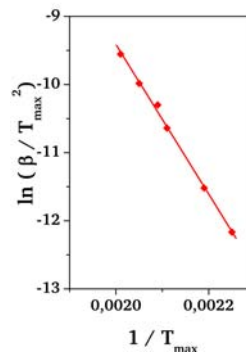
Heizrate		1. Prozess		2. Prozess	
$\beta / (\text{K min}^{-1})$	$\beta_{\text{korr}} / (\text{K min}^{-1})$	$T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}} / \text{K}$	$T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}} / \text{K}$
0,6	0,6	148,8	422,0	149,9	423,1
1,0	1,0	155,8	429,0	172,2	445,4
2,0	2,1	168,4	441,6	184,3	457,5
3,0	3,1	164,0	437,2	179,2	452,4
5,0	5,4	187,8	461,0	200,5	473,7
7,0	7,7	194,4	467,6	205,6	478,8
10,0	11,0	200,2	473,4	215,3	488,5
15,0	17,5	208,6	481,8	223,8	497,0



$$y = -10185 x + 11,6$$

$$R^2 = 0,9955$$

$$E_a = 85 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$y = -10980 x + 12,6$$

$$R^2 = 0,9974$$

$$E_a = 91 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Abb. 9-22: Die Temperatur-Programmierten ARRHENIUS-Plots für die beiden Prozesse der Reduktion von Silbercarbonat mit Ethylen.

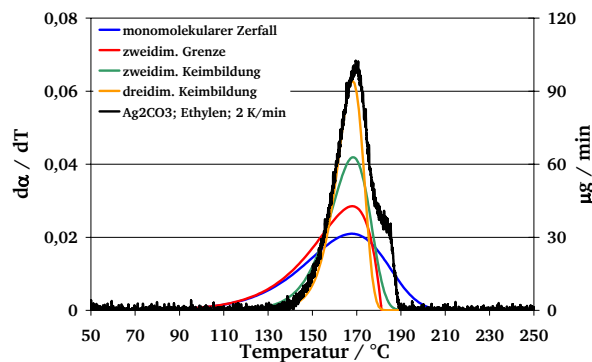


Abb. 9-23: Vergleich eines experimentellen Thermogramms (TP-Reduktion von Silbercarbonat mit Ethylen bei $\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$) mit einem Satz von modellierten TPR-Profilen (kinetische Reduktionsmodelle nach [WIM-86, Mou-93]). Der experimentelle Verlauf entspricht dem Modell der dreidimensionalen Keimbildung.

9.2.7 Silber(I)oxid unter Propylen

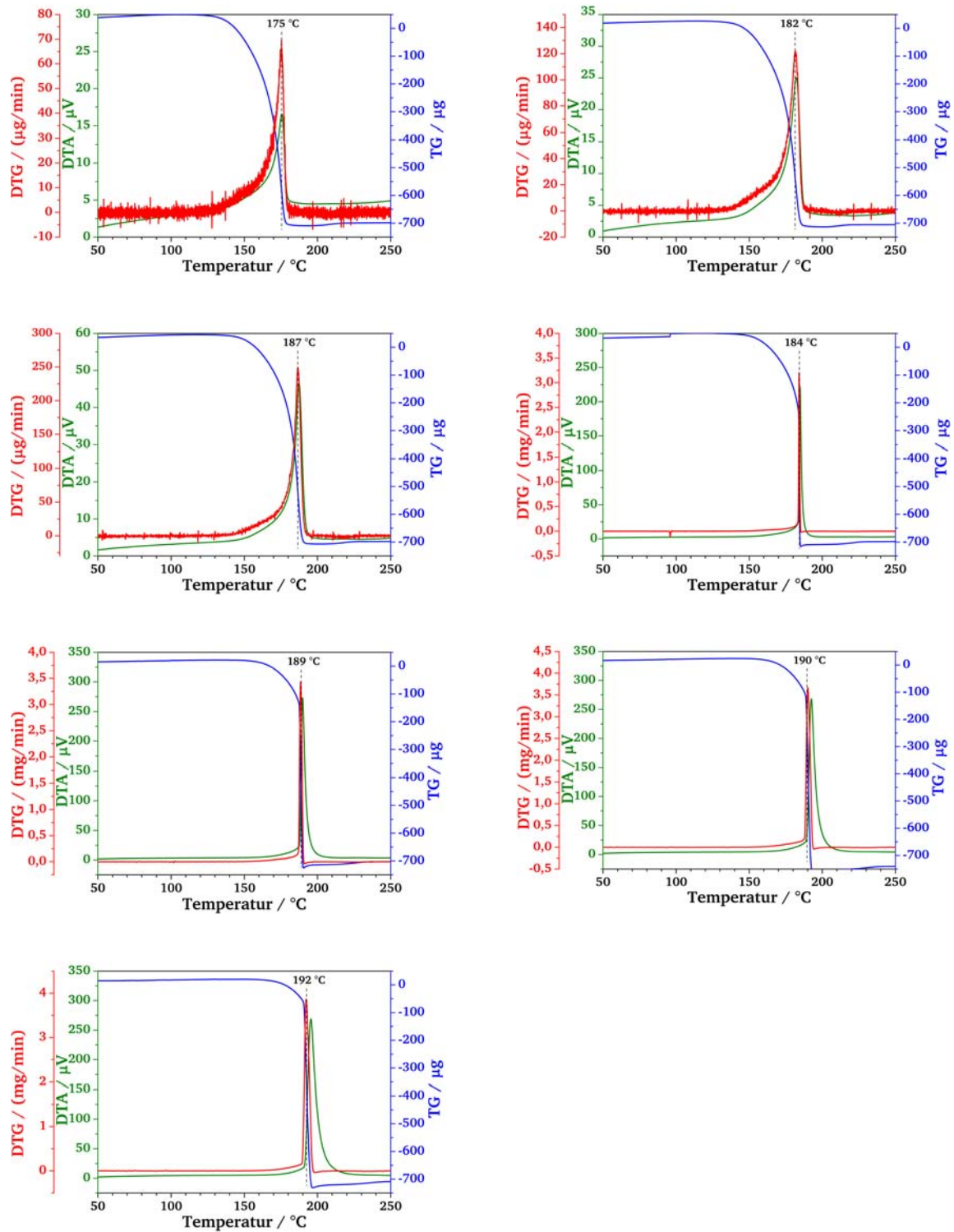
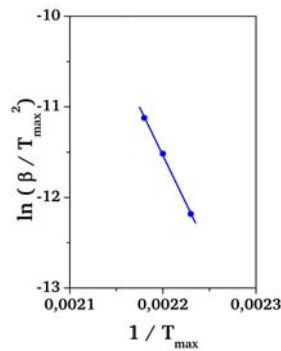


Abb. 9-24: Die Abbildung zeigt die Thermogramme der TP-Reduktion von Silber(I)oxid mit Propylen mit TG- (blau), DTG-(rot) und DTA-Signal (grün). Die Einwaage betrug jeweils 10 mg, der Volumenstrom 100 mL min^{-1} ($\varphi_{\text{Propylen}} = 10 \% (\text{L L}^{-1})$) und $\beta = 1, 2, 3, 5, 10, 15$ und 20 K min^{-1} (von oben links nach unten rechts).

Tab. 9-9: Eingestellte Heizraten β , korrigierte Heizraten β_{kor} und zugehörige Temperaturen T_{max} der Prozesse bei der TP-Reduktion von Silber(I)oxid mit Propylen. Daten, die in die Berechnung der Aktivierungsenergie eingehen, sind fett gedruckt. Die *nicht* für den TP-ARRHENIUS-Plot berücksichtigten Werte sind grau dargestellt.

Heizrate		1. Prozess	
$\beta / (\text{K min}^{-1})$	$\beta_{\text{kor}} / (\text{K min}^{-1})$	$T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}} / \text{K}$
1,0	1,0	175,4	448,6
2,0	2,1	181,8	455,0
3,0	3,1	186,5	459,7
5,0	5,2	184,2	457,4
10,0	10,6	188,5	461,7
15,0	16,0	190,1	463,3
20,0	21,5	192,2	465,4



$$y = -21264 x + 35,2$$

$$R^2 = 0,9990$$

$$E_a = 177 \pm 6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Abb. 9-25: Der Temperatur-Programmierte ARRHENIUS-Plot für die Reduktion von Silber(I)oxid mit Propylen.

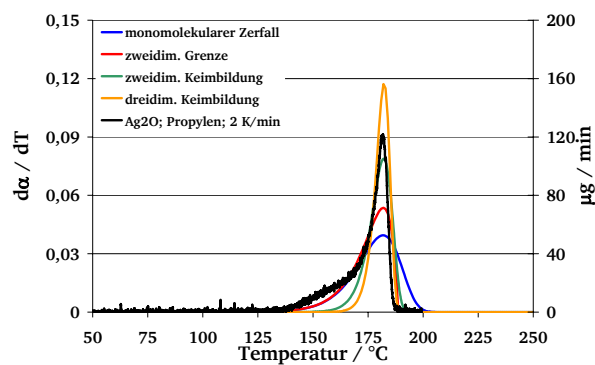


Abb. 9-26: Vergleich eines experimentellen Thermogramms (TP-Reduktion von Silber(I)oxid mit Propylen bei $\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$) mit einem Satz von modellierten TPR-Profilen (kinetische Reduktionsmodelle nach [WIM-86, MOU-93]). Der experimentelle Verlauf entspricht dem Modell der zweidimensionalen Keimbildung.

9.2.8 Silber(I,III)oxid unter Propylen

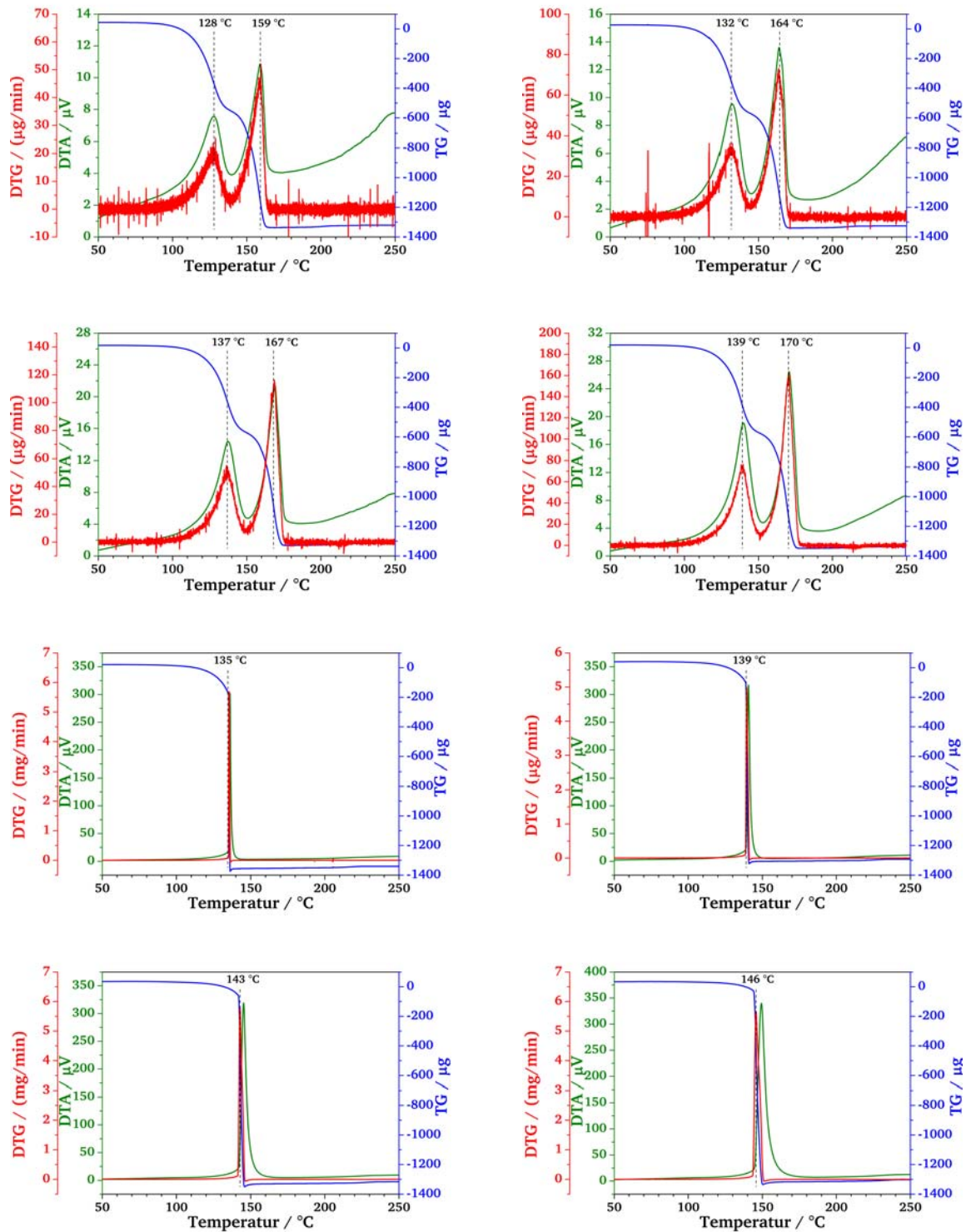
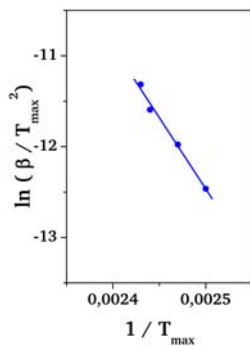


Abb. 9-27: Die Abbildung zeigt die Thermogramme der TP-Reduktion von Silber(I,III)oxid mit Propylen mit TG(blau), DTG(rot) und DTA-Signal (grün). Die Einwaage betrug jeweils 10 mg, der Volumenstrom 100 mL min^{-1} ($\varphi_{\text{Propylen}} = 10 \% (\text{L L}^{-1})$) und $\beta = 0,6, 1, 1,5, 2, 3, 5, 10$ und 15 K min^{-1} (von oben links nach unten rechts).

Tab. 9-10: Eingestellte Heizraten β , korrigierte Heizraten β_{kor} und zugehörige Temperaturen T_{max} der Prozesse bei der TP-Reduktion von Silber(I,III)oxid mit Propylen. Daten, die in die Berechnung der Aktivierungsenergie eingehen, sind fett gedruckt. Die *nicht* für den TP-ARRHENIUS-Plot berücksichtigten Werte sind grau dargestellt.

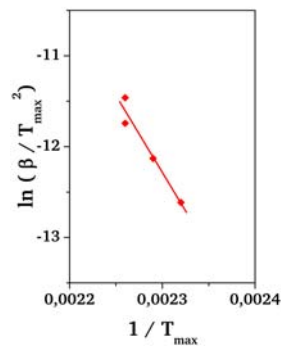
Heizrate		1. Prozess		2. Prozess	
$\beta / (\text{K min}^{-1})$	$\beta_{\text{kor}} / (\text{K min}^{-1})$	$T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}} / \text{K}$	$T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}} / \text{K}$
0,6	0,6	127,5	400,7	158,8	432,0
1,0	1,0	131,8	405,0	163,7	436,9
1,5	1,6	136,8	410,0	168,6	441,8
2,0	2,1	139,1	412,3	170,3	443,5
3,0	3,1				
5,0	5,2				
10,0	10,6				
15,0	16,0				



$$y = -15667 x + 26,7$$

$$R^2 = 0,9895$$

$$E_a = 130 \pm 9 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$y = -16934 x + 26,7$$

$$R^2 = 0,9467$$

$$E_a = 141 \pm 24 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Abb. 9-28: Die Temperatur-Programmierten ARRHENIUS-Plots für die Reduktion von Silber(I,III)oxid mit Propylen.

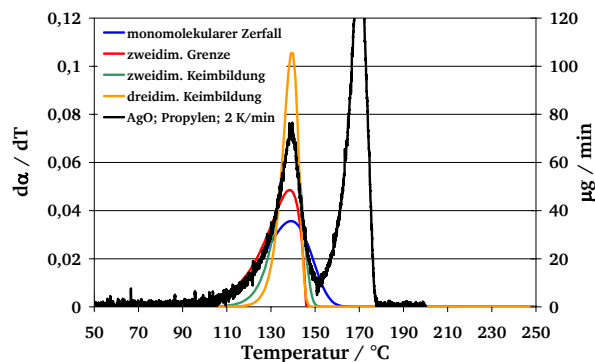


Abb. 9-29: Vergleich eines experimentellen Thermogramms (TP-Reduktion von Silber(I,III)oxid mit Propylen bei $\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$) mit einem Satz von modellierten TPR-Profilen (kinetische Reduktionsmodelle nach [WIM-86, Mou-93]). Der experimentelle Verlauf entspricht dem Modell der zweidimensionalen Keimbildung.

9.2.9 Silbercarbonat unter Propylen

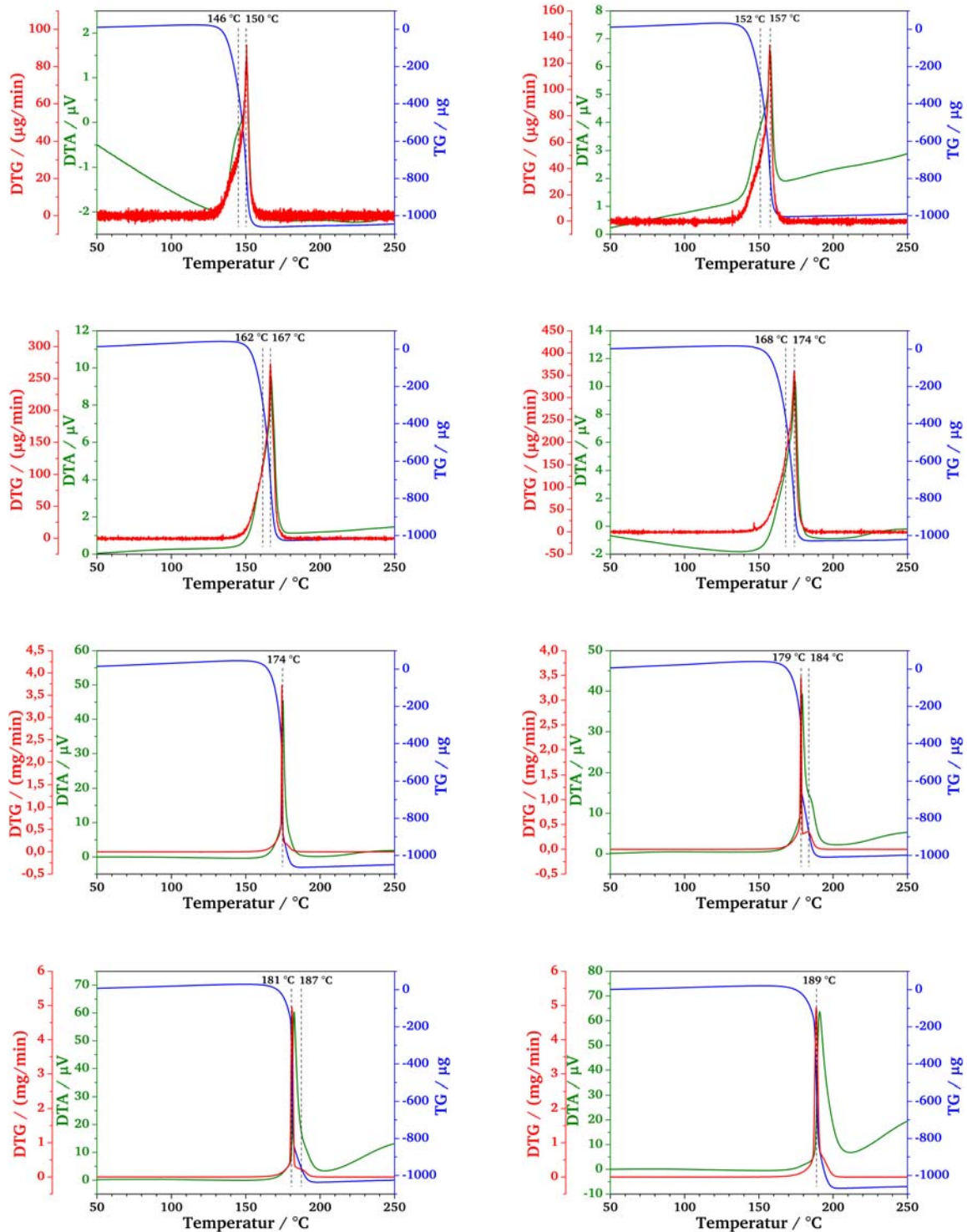


Abb. 9-30: Die Abbildung zeigt die Thermogramme der TP-Reduktion von Silbercarbonat mit Propylen mit TG-(blau), DTG-(rot) und DTA-Signal (grün). Die Einwaage betrug jeweils 10 mg, der Volumenstrom 100 mL min^{-1} ($\phi_{\text{Propylen}} = 10 \% (\text{L L}^{-1})$) und $\beta = 0,6, 1, 2, 3, 5, 7, 10$ und 15 K min^{-1} (von oben links nach unten rechts).

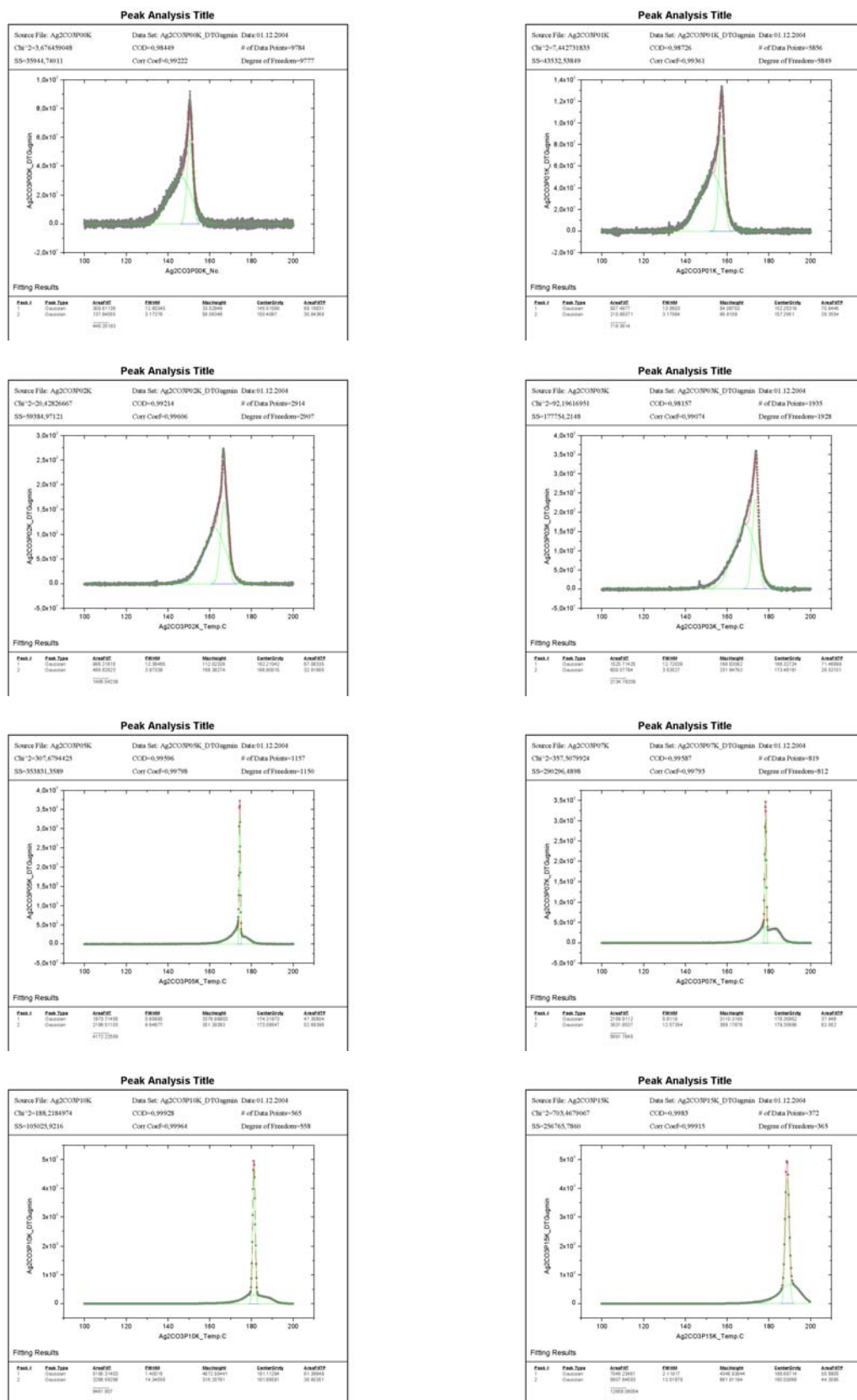
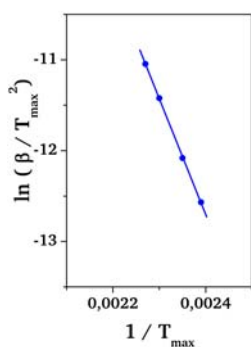


Abb. 9-31: Die Abbildung zeigt für die TP-Reduktion von Silbercarbonat mit Propylen die Entfaltung der beiden Prozesse über Anpassung an eine GAUß-Verteilung (mittels Peak Fitting Modul von ORIGINPRO 7.0, $\beta = 0,6, 1, 2, 3, 5, 7, 10$ und 15 K min^{-1} von oben links nach unten rechts).

Tab. 9-11: Eingestellte Heizraten β , korrigierte Heizraten β_{kor} und zugehörige Temperaturen T_{max} der Prozesse bei der TP-Reduktion von Silbercarbonat mit Propylen. Daten, die in die Berechnung der Aktivierungsenergie eingehen, sind fett gedruckt. Die *nicht* für den TP-ARRHENIUS-Plot berücksichtigten Werte sind grau dargestellt.

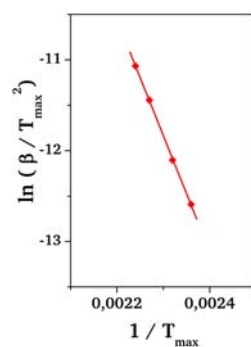
Heizrate		1. Prozess		2. Prozess	
$\beta / (\text{K min}^{-1})$	$\beta_{\text{kor}} / (\text{K min}^{-1})$	$T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}} / \text{K}$	$T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}} / \text{K}$
0,6	0,6	145,5	418,7	150,4	423,6
1,0	1,0	152,3	425,5	157,3	430,5
2,0	2,1	162,2	435,4	166,8	440,0
3,0	3,1	168,3	441,5	173,5	446,7
5,0	5,3	174,3	447,5	173,1	446,3
7,0	7,5	178,4	451,6	179,4	452,6
10,0	11,1	181,1	454,3	181,9	455,1
15,0	17,3	188,7	461,9	190	463,2



$$y = -12756 x + 17,9$$

$$R^2 = 0,9998$$

$$E_a = 106 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$y = -12763 x + 19,3$$

$$R^2 = 0,9997$$

$$E_a = 107 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Abb. 9-32: Die Temperatur-Programmierten ARRHENIUS-Plots für die Reduktion von Silbercarbonat mit Propylen.

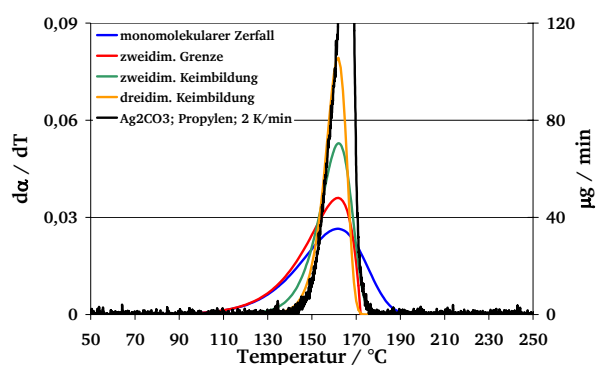


Abb. 9-33: Vergleich eines experimentellen Thermogramms (TP-Reduktion von Silbercarbonat mit Propylen bei $\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$) mit einem Satz von modellierten TPR-Profilen (kinetische Reduktionsmodelle nach [WIM-86, MOU-93]). Der experimentelle Verlauf entspricht am ehesten dem Modell der dreidimensionalen Keimbildung.

9.2.10 Silber(I)oxid unter Wasserstoff

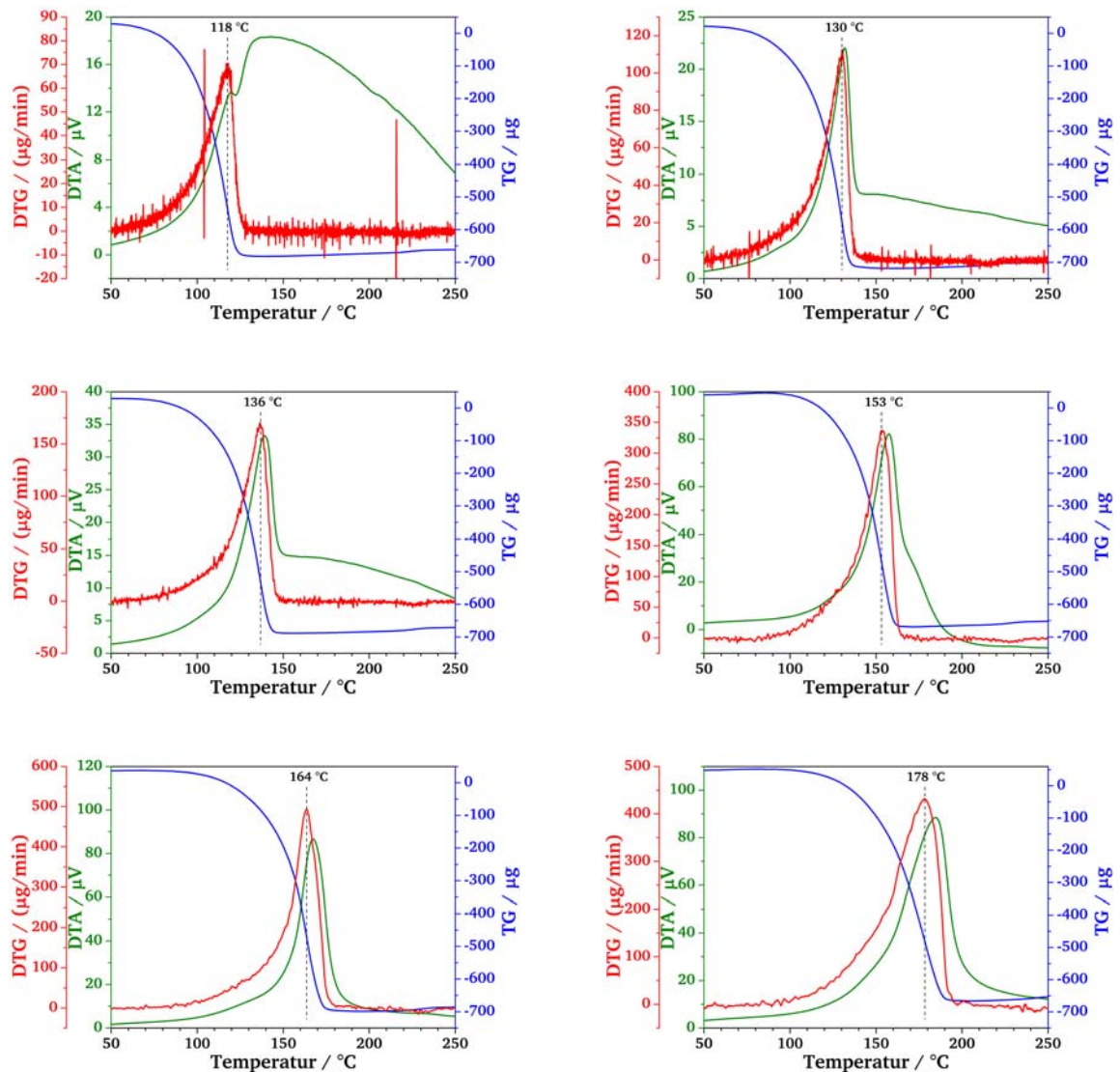
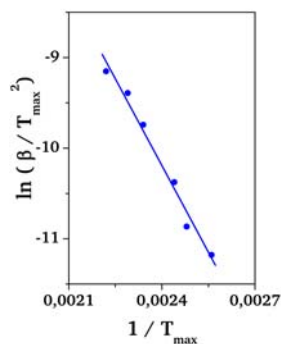


Abb. 9-34: Die Abbildung zeigt die Thermogramme der TP-Reduktion von Silber(I)oxid mit Wasserstoff mit TG-(blau), DTG-(rot) und DTA-Signal (grün). Die Einwaage betrug jeweils 10 mg, der Volumenstrom 100 mL min⁻¹ ($\varphi_{\text{Wasserstoff}} = 10\% \text{ (L L}^{-1}\text{)}$) und $\beta = 2, 3, 5, 10, 15$ und 20 K min^{-1} (von oben links nach unten rechts).

Tab. 9-12: Eingestellte Heizraten β , korrigierte Heizraten β_{kor} und zugehörige Temperaturen T_{max} der Prozesse bei der TP-Reduktion von Silber(I)oxid mit Wasserstoff. Daten, die in die Berechnung der Aktivierungsenergie eingehen, sind fett gedruckt.

Heizrate		1. Prozess	
$\beta / (\text{K min}^{-1})$	$\beta_{\text{kor}} / (\text{K min}^{-1})$	$T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}} / \text{K}$
2,0	2,1	118,1	391,3
3,0	3,1	130,3	403,5
5,0	5,2	136,4	409,6
10,0	10,7	153,4	426,6
15,0	15,9	163,8	437,0
20,0	21,6	177,8	451,0



$$y = -6381 x + 5,1$$

$$R^2 = 0,9825$$

$$E_a = 53 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Abb. 9-35: Der Temperatur-Programmierte ARRHENIUS-Plot für die Reduktion von Silber(I)oxid mit Wasserstoff.

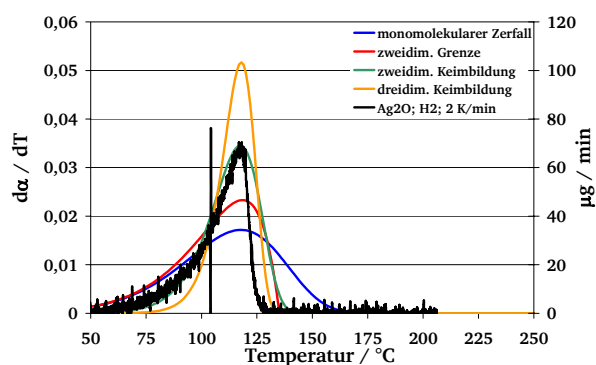


Abb. 9-36: Vergleich eines experimentellen Thermogramms (TP-Reduktion von Silber(I)oxid mit Wasserstoff bei $\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$) mit einem Satz von modellierten TPR-Profilen (kinetische Reduktionsmodelle nach [WIM-86, MOU-93]). Der experimentelle Verlauf entspricht dem Modell der zweidimensionalen Keimbildung.

9.2.11 Silber(I,III)oxid unter Wasserstoff

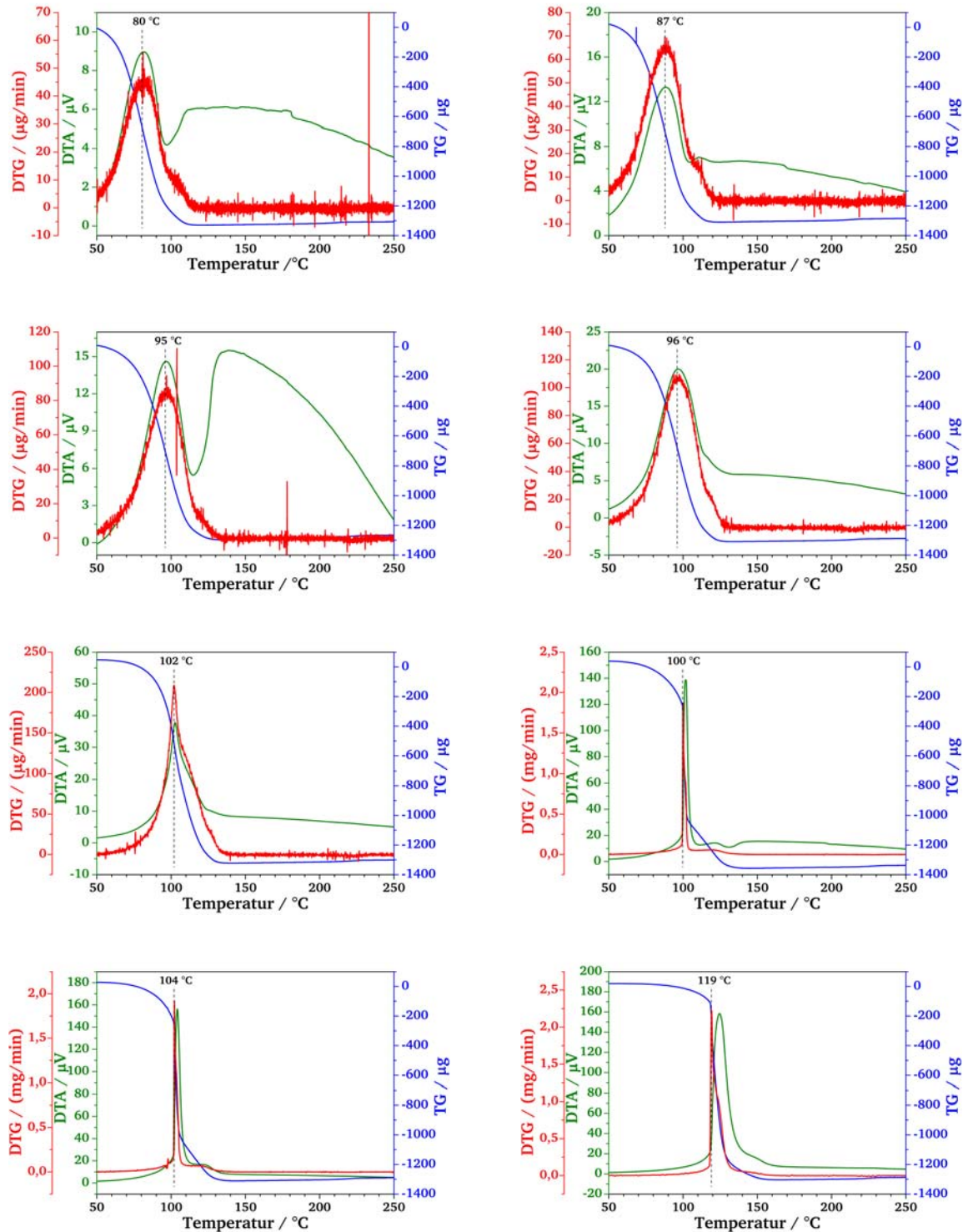
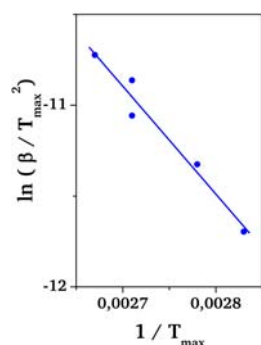


Abb. 9-37: Die Abbildung zeigt die Thermogramme der TP-Reduktion von Silber(I,III)oxid mit Wasserstoff mit TG-(blau), DTG-(rot) und DTA-Signal (grün). Die Einwaage betrug jeweils 10 mg, der Volumenstrom 100 mL min⁻¹ ($\varphi_{\text{Wasserstoff}} = 10\% \text{ (L L}^{-1}\text{)}$) und $\beta = 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 4, 5$ und 10 K min⁻¹ (von oben links nach unten rechts).

Tab. 9-13: Eingestellte Heizraten β , korrigierte Heizraten β_{korr} und zugehörige Temperaturen T_{max} der Prozesse bei der TP-Reduktion von Silber(I,III)oxid mit Wasserstoff. Daten, die in die Berechnung der Aktivierungsenergie eingehen, sind fett gedruckt. *Nicht* für den TP-ARRHENIUS-Plot berücksichtigten Werte sind grau.

Heizrate		1. Prozess	
$\beta / (\text{K min}^{-1})$	$\beta_{\text{korr}} / (\text{K min}^{-1})$	$T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}} / \text{K}$
1,0	1,0	80,2	353,4
1,5	1,6	86,5	359,7
2,0	2,1	95,2	368,4
2,5	2,6	96,0	369,2
3,0	3,1	102,0	375,2
4,0	4,3	100,0	375,2
5,0	5,2	104,2	377,5
10,0	10,5	119,0	394,2



$$y = -5939 x + 5,1$$

$$R^2 = 0,9637$$

$$E_a = 49 \pm 6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Abb. 9-38: Der Temperatur-Programmierte ARRHENIUS-Plot für die Reduktion von Silber(I,III)oxid mit Wasserstoff.

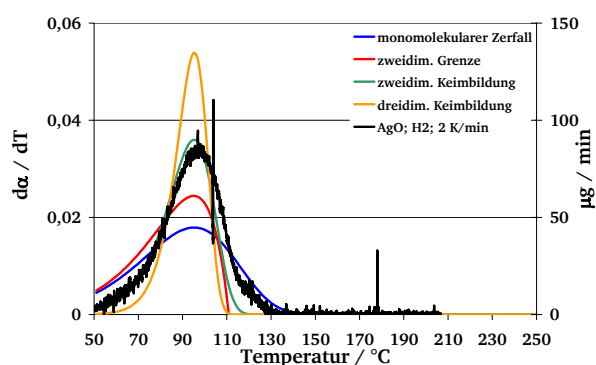


Abb. 9-39: Vergleich eines experimentellen Thermogramms (TP-Reduktion von Silber(I,III)oxid mit Wasserstoff bei $\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$) mit einem Satz von modellierten TPR-Profilen (kinetische Reduktionsmodelle nach [WIM-86, Mou-93]). Der experimentelle Verlauf entspricht dem Modell der zweidimensionalen Keimbildung.

9.2.12 Silbercarbonat unter Wasserstoff

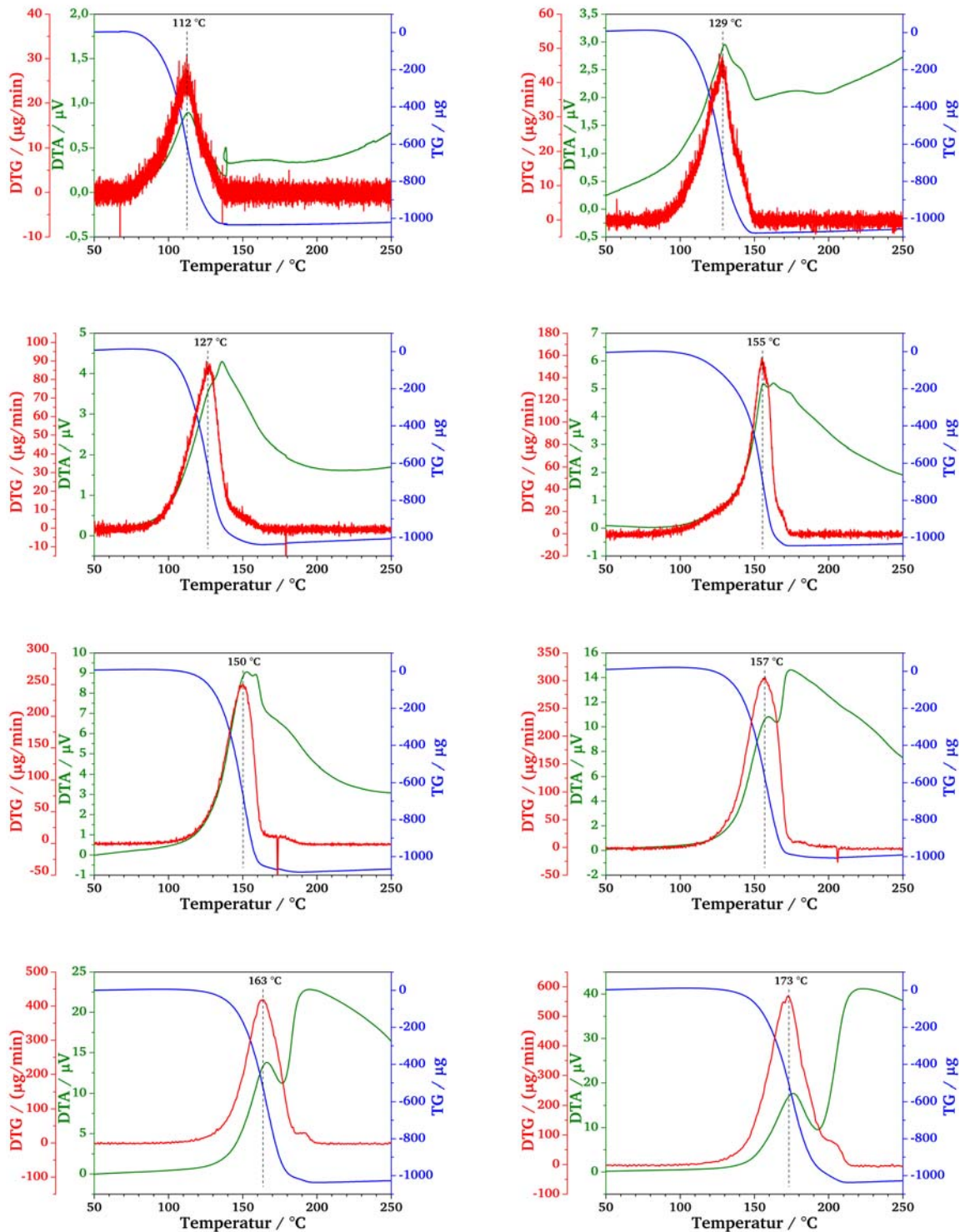
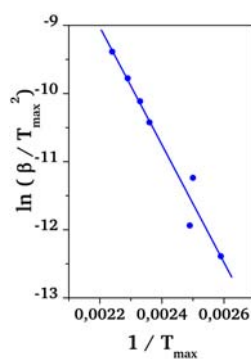


Abb. 9-40: Die Abbildung zeigt die Thermogramme der TP-Reduktion von Silbercarbonat mit Wasserstoff mit TG-(blau), DTG-(rot) und DTA-Signal (grün). Die Einwaage betrug jeweils 10 mg, der Volumenstrom 100 mL min^{-1} ($\varphi_{\text{Wasserstoff}} = 10 \% (\text{L L}^{-1})$) und $\beta = 0,6, 1, 2, 3, 5, 7, 10$ und 15 K min^{-1} (von oben links nach unten rechts).

Tab. 9-14: Eingestellte Heizraten β , korrigierte Heizraten β_{kor} und zugehörige Temperaturen T_{max} der Prozesse bei der TP-Reduktion von Silbercarbonat mit Wasserstoff. Daten, die in die Berechnung der Aktivierungsenergie eingehen, sind fett gedruckt.

Heizrate		1. Prozess	
$\beta / (\text{K min}^{-1})$	$\beta_{\text{kor}} / (\text{K min}^{-1})$	$T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}} / \text{K}$
0,6	0,6	112,5	385,7
1,0	1,1	128,3	401,5
2,0	2,1	127,4	400,6
3,0	3,1	155,3	428,5
5,0	5,3	149,9	423,1
7,0	7,5	156,5	429,7
10,0	10,8	163,3	436,5
15,0	16,7	172,6	445,8



$$y = -8635 x + 10,0$$

$$R^2 = 0,9592$$

$$E_a = 72 \pm 7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Abb. 9-41: Der Temperatur-Programmierte ARRHENIUS-Plot für die Reduktion von Silbercarbonat mit Wasserstoff.

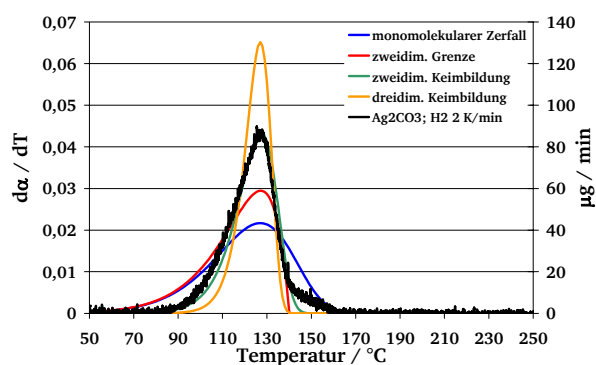


Abb. 9-42: Vergleich eines experimentellen Thermogramms (TP-Reduktion von Silbercarbonat mit Wasserstoff bei $\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$) mit einem Satz von modellierten TPR-Profilen (kinetische Reduktionsmodelle nach [WIM-86, Mou-93]). Der experimentelle Verlauf entspricht dem Modell der zweidimensionalen Keimbildung.

9.3 Ergebnisse der EDX

Refit _D -K' _D -K'
Refit _D -K' _Al-K'

Chi-sqd = 5.25
Standardless Analysis

Element	Rel. k-ratio	Net Counts
O -K	0.00000 +/- 0.00001	0 +/- 0
Ag-L	1.00000 +/- 0.00093	95549 +/- 764
C -K	----	2557 +/- 72
Al-K	----	461 +/- 134

PROZA Correction 30.00 kV 25.95 deg
No. of iterations = 2

Element	k-ratio	Z	A	F	Atom %	Wt %
O -K	0.00000	0.730	15.232	1.000	0.01	0.00
Ag-L	1.00010	1.000	1.000	1.000	99.99	100.00
Total						

D --24.0000 Ag--319347.7379

Atom %	Wt %
0.01	0.00
99.99	100.00
	100.00

Abb. 9-43: Bildschirmfotographien der Ergebnisse der EDX-Untersuchungen eines vollständig reduzierten Bereichs der Ausbauprobe (vgl. Kap. 5.2.5.1). *Links* sind die Ergebnisse komplett abgebildet, *rechts* vergrößert nur die Anteile von Sauerstoff (0 % (mol mol⁻¹), 0 % (g g⁻¹)) und Silber (100 % (mol mol⁻¹), 100 % (g g⁻¹)).

Chi-sqd = 5.43
Standardless Analysis

Element	Rel. k-ratio	Net Counts
O -K	0.00466 +/- 0.00227	122 +/- 54
Ag-L	0.99534 +/- 0.00000	94456 +/- 768
C -K	----	3479 +/- 84
Al-K	----	275 +/- 100

PROZA Correction 30.00 kV 25.95 deg
No. of iterations = 2

Element	k-ratio	Z	A	F	Atom %	Wt %
O -K	0.00445	0.745	14.569	1.000	25.58	4.90
Ag-L	0.99862	1.002	0.999	1.000	74.40	95.10
Total						

D --24.0000 Ag--69.7555

Atom %	Wt %
25.58	4.90
74.40	95.10
	100.00

Abb. 9-44: Bildschirmfotographien der Ergebnisse der EDX-Untersuchungen eines teilweise reduzierten Bereichs der Ausbauprobe (vgl. Kap. 5.2.5.1). *Links* sind die Ergebnisse komplett abgebildet, *rechts* vergrößert nur die Anteile von Sauerstoff (25,6 % (mol mol⁻¹), 4,9 % (g g⁻¹)) und Silber (74,4 % (mol mol⁻¹), 95,1 % (g g⁻¹)).

9.4 Diagramme der simultanen DRIFTS-Untersuchungen

9.4.1 Silbercarbonat unter Stickstoff

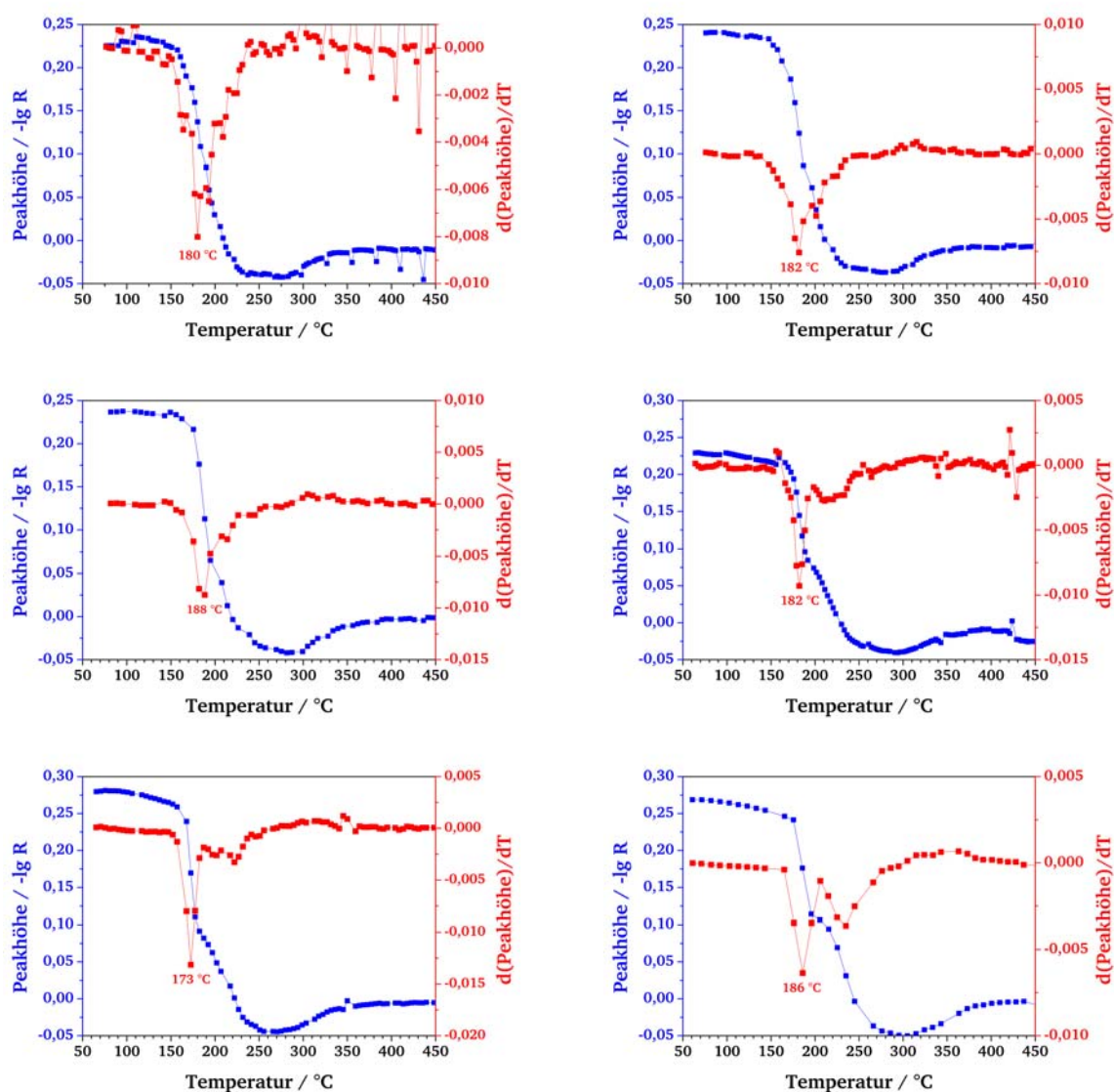


Abb. 9-45: Die Abbildung zeigt die Auftragung zum Verschwinden des 1072 cm^{-1} Peaks im DRIFT-Spektrum (blaue Linie) und deren Ableitung (rote Linie) bei der thermischen Zersetzung von Silbercarbonat unter Stickstoff. Die Einwaage betrug jeweils 200 mg (Verreibung von 5 g g^{-1} Ag_2CO_3 in KBr), der Volumenstrom 100 mL min^{-1} und $\beta = 1, 1.5, 2, 3, 5$ und 10 K min^{-1} (von links oben nach rechts unten).

9.4.2 Silbercarbonat unter Ethylen

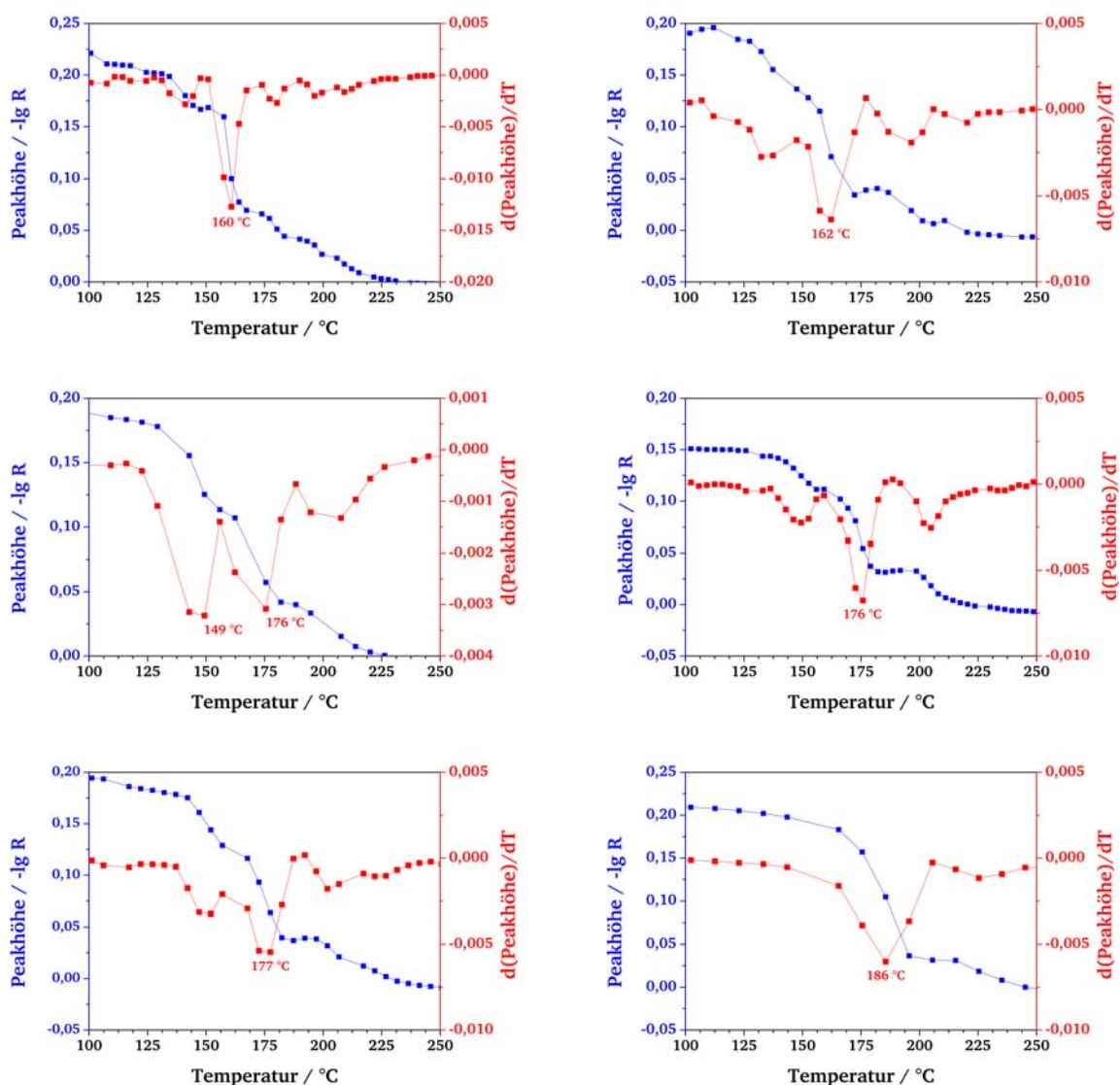


Abb. 9-46: Die Abbildung zeigt die Auftragung zum Verschwinden des 1072 cm^{-1} Peaks im DRIFT-Spektrum (blaue Linie) und deren Ableitung (rote Linie) bei der Reduktion von Silbercarbonat mit Ethylen. Die Einwaage betrug jeweils 200 mg (Verreibung von $5\text{ \% (g g}^{-1}\text{) Ag}_2\text{CO}_3$ in KBr), der Volumenstrom 100 mL min^{-1} ($\varphi_{\text{Ethylen}} = 10\text{ \% (L L}^{-1}\text{)}$) und $\beta = 1, 1,5, 2, 3, 5$ und 10 K min^{-1} (von links oben nach rechts unten).

9.4.3 Silbercarbonat unter Propylen

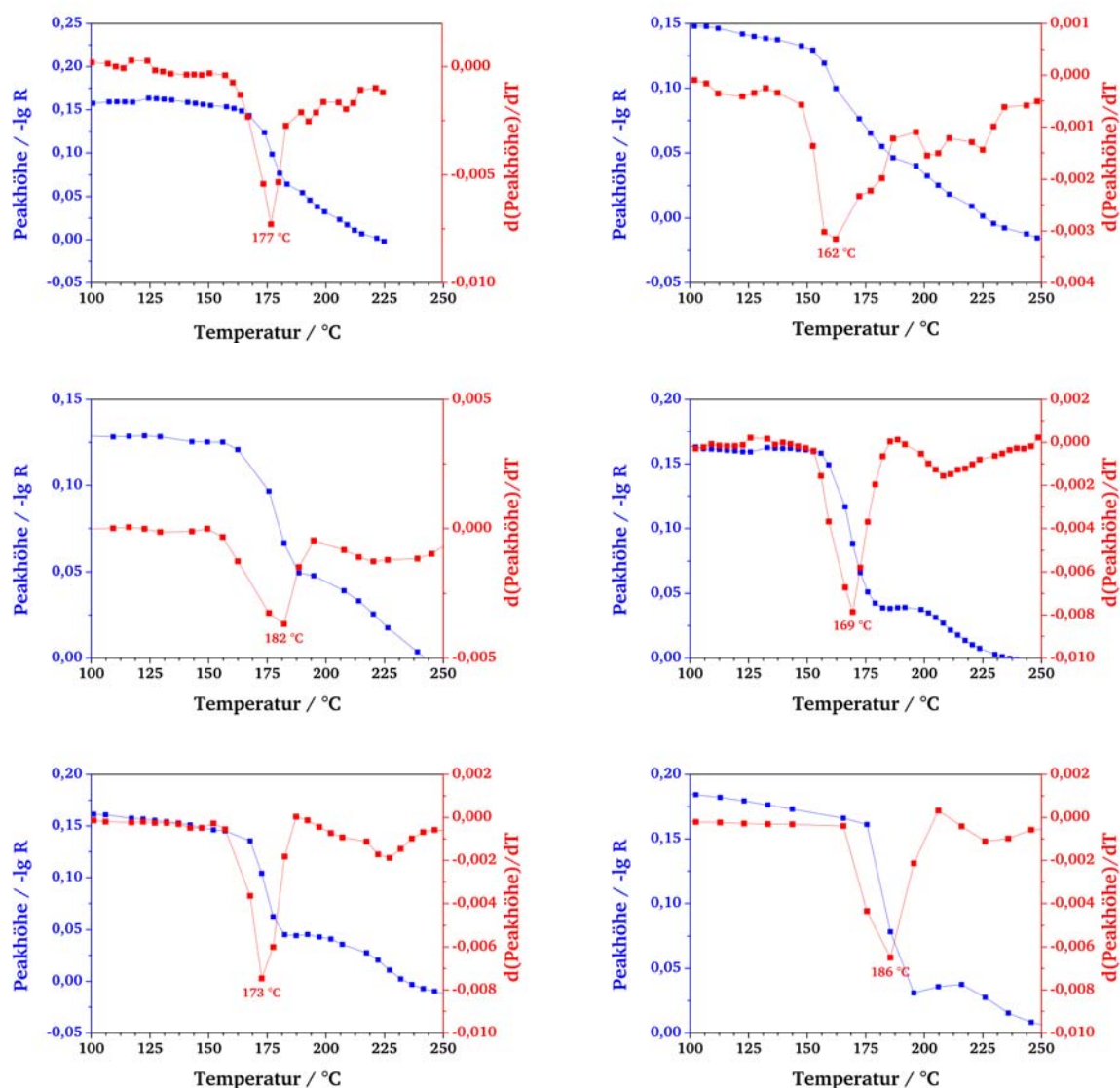


Abb. 9-47: Die Abbildung zeigt die Auftragung zum Verschwinden des 1072 cm^{-1} Peaks im DRIFT-Spektrum (blaue Linie) und deren Ableitung (rote Linie) bei der Reduktion von Silbercarbonat mit Propylen. Die Einwaage betrug jeweils 200 mg (Verreibung von 5 % (g g^{-1}) Ag_2CO_3 in KBr), der Volumenstrom 100 mL min^{-1} ($\varphi_{\text{Propylen}} = 10\text{ \% (L L}^{-1}\text{)}$) und $\beta = 1, 1,5, 2, 3, 5$ und 10 K min^{-1} (von links oben nach rechts unten).

9.4.4 Silbercarbonat unter Wasserstoff

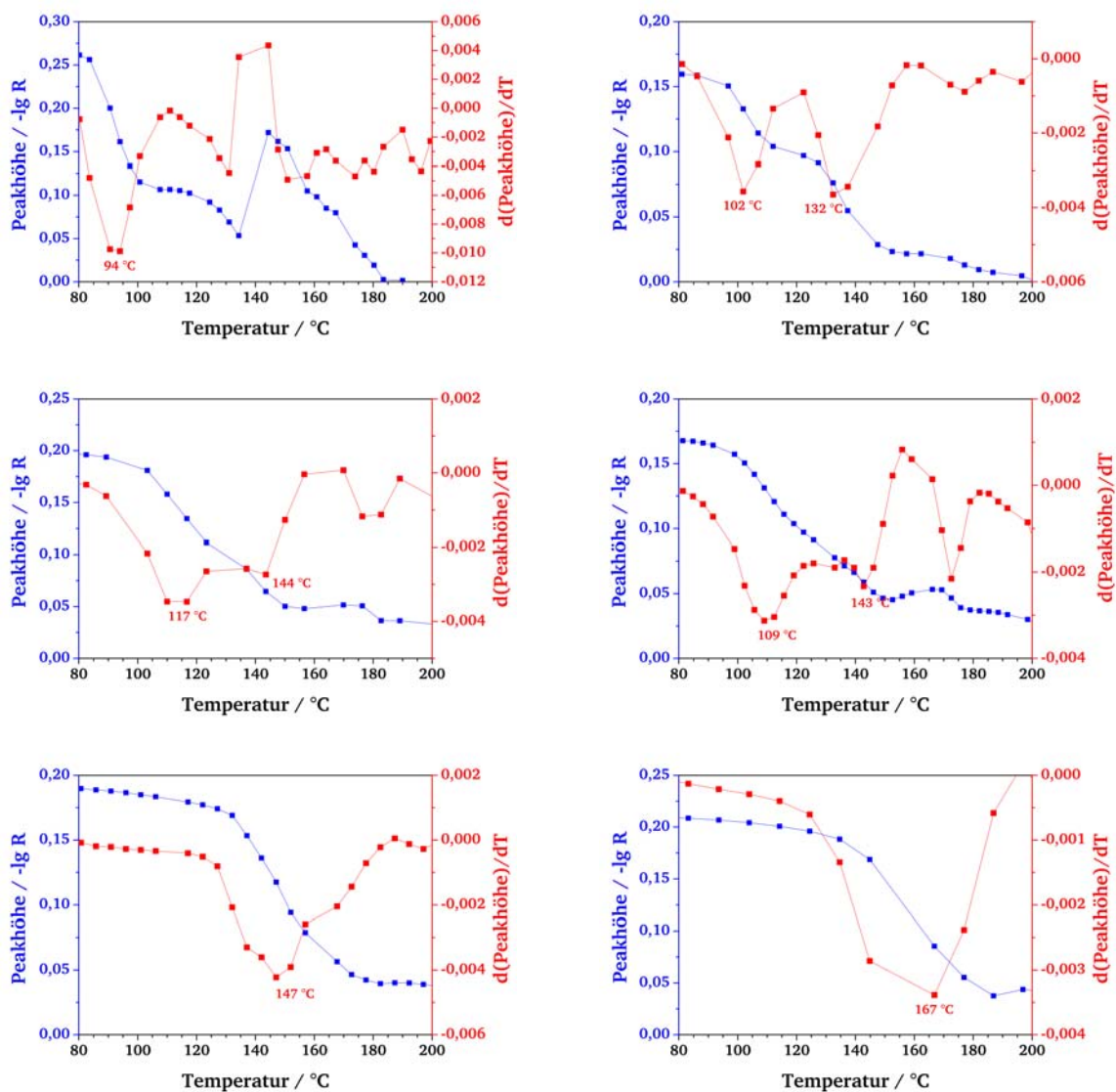


Abb. 9-48: Die Abbildung zeigt die Auftragung zum Verschwinden des 1072 cm^{-1} Peaks im DRIFT-Spektrum (blaue Linie) und deren Ableitung (rote Linie) bei der Reduktion von Silbercarbonat mit Wasserstoff. Die Einwaage betrug jeweils 200 mg (Verreibung von 5 % (g g^{-1}) Ag_2CO_3 in KBr), der Volumenstrom 100 mL min^{-1} ($\varphi_{\text{Wasserstoff}} = 10\text{ \% (L L}^{-1}\text{)}$) und $\beta = 1, 1,5, 2, 3, 5$ und 10 K min^{-1} (von links oben nach rechts unten).

9.5 Pyrometrie-Diagramme

9.5.1 Silbercarbonat unter Stickstoff

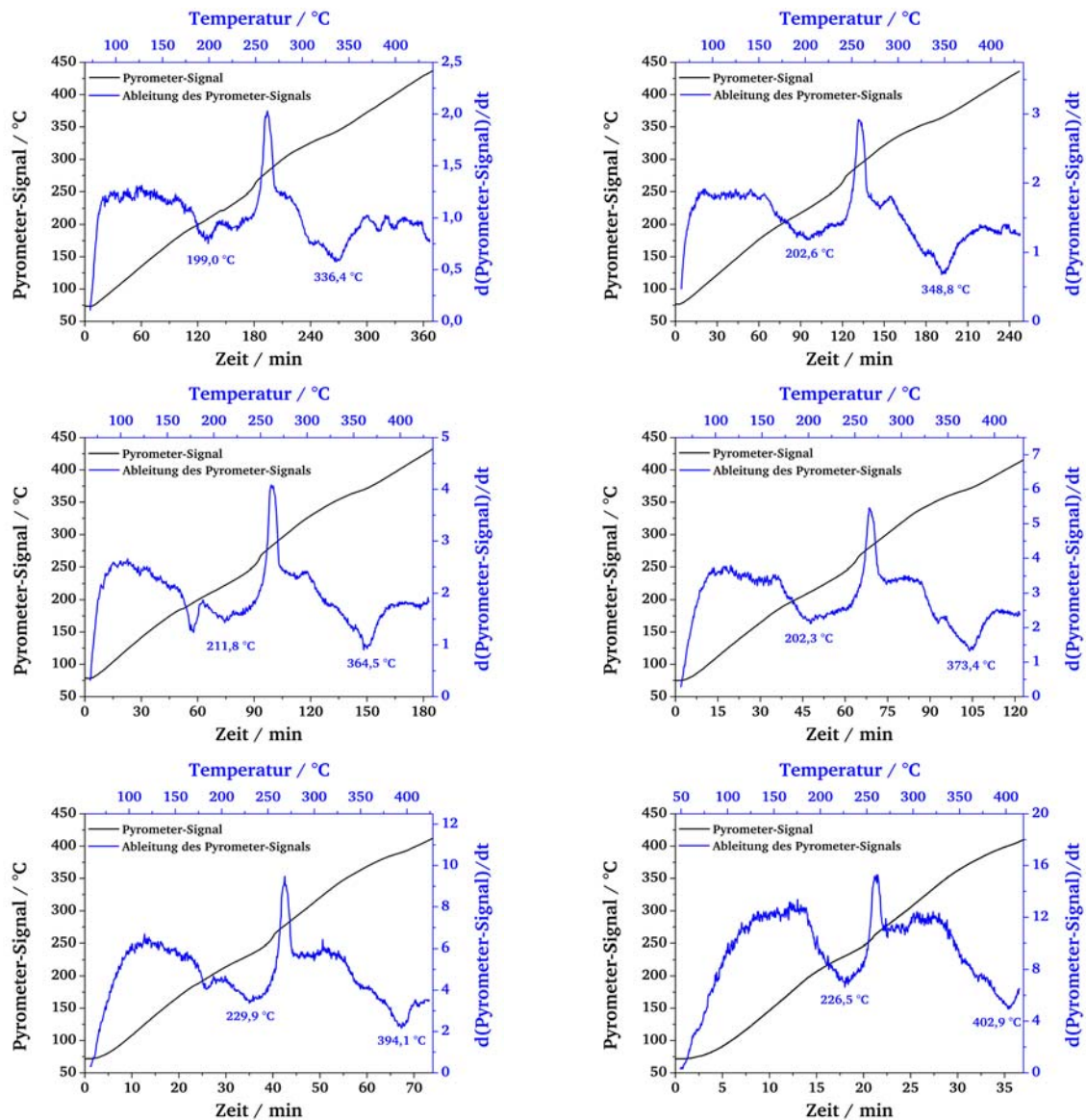
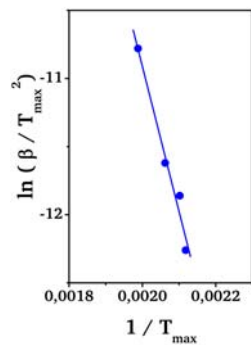


Abb. 9-49: Die Abbildung zeigt das Pyrometer-Signal (blau) und dessen Ableitung (rot, geglättet) bei der thermischen Zersetzung von Silbercarbonat unter Stickstoff. Die Einwaage betrug jeweils 200 mg (Verreibung von 5 % (g g^{-1}) Ag_2CO_3 in KBr), der Volumenstrom 100 mL min^{-1} und $\beta = 1, 1,5, 2, 3, 5$ und 10 K min^{-1} (von links oben nach rechts unten).

Tab. 9-15: Eingestellte Heizraten β , korrigierte Heizraten β_{korr} und zugehörige Temperaturen T_{max} der Prozesse bei der thermischen Zersetzung von Silbercarbonat. Daten, die in die Berechnung der Aktivierungsenergie eingehen, sind fett gedruckt. Die *nicht* für den TP-ARRHENIUS-Plot berücksichtigten Werte sind grau dargestellt.

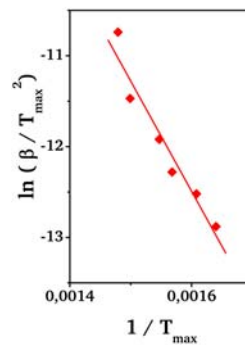
Heizrate		1. Prozess		2. Prozess	
$\beta / (\text{K min}^{-1})$	$\beta_{\text{korr}} / (\text{K min}^{-1})$	$T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}} / \text{K}$	$T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}} / \text{K}$
1,0	1,01	199,0	472,2	336,4	609,6
1,5	1,51	202,6	475,8	348,8	622,0
2,0	1,99	211,8	485,0	364,5	637,7
3,0	2,99	202,3	475,5	373,4	646,6
5,0	4,97	229,9	503,1	394,1	667,3
10,0	10,03	226,5	499,7	402,9	676,1



$$y = -10625 x + 10,3$$

$$R^2 = 0,9755$$

$$E_a = 88 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$y = -12087 x + 6,8$$

$$R^2 = 0,9416$$

$$E_a = 100 \pm 12 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Abb. 9-50: Die Temperatur-Programmierten ARRHENIUS-Plots für die thermische Zersetzung von Silbercarbonat.

9.6 Pyrometrie-Diagramme der Simultanen Messungen

9.6.1 Silbercarbonat unter Stickstoff

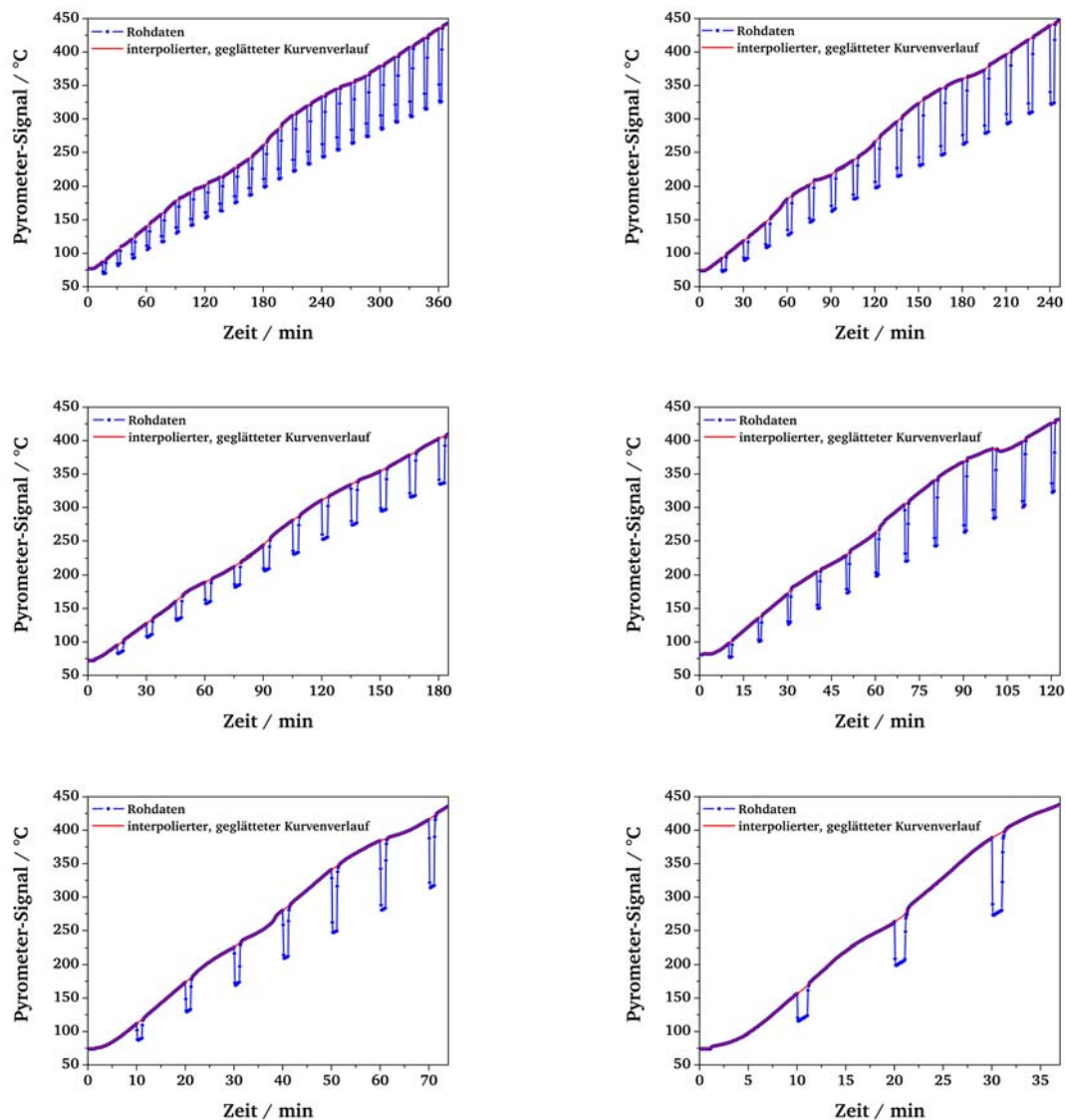


Abb. 9-51: Die Abbildung zeigt das Pyrometer-Signal (blaue Datenpunkte) und dessen interpolierten, geglätteten Verlauf (rote Linie) bei der thermischen Zersetzung von Silbercarbonat unter Stickstoff. Die Einwaage betrug jeweils 200 mg (Verreibung von 5 % (g g^{-1}) Ag_2CO_3 in KBr), der Volumenstrom 100 mL min^{-1} und $\beta = 1, 1,5, 2, 3, 5$ und 10 K min^{-1} (von links oben nach rechts unten).

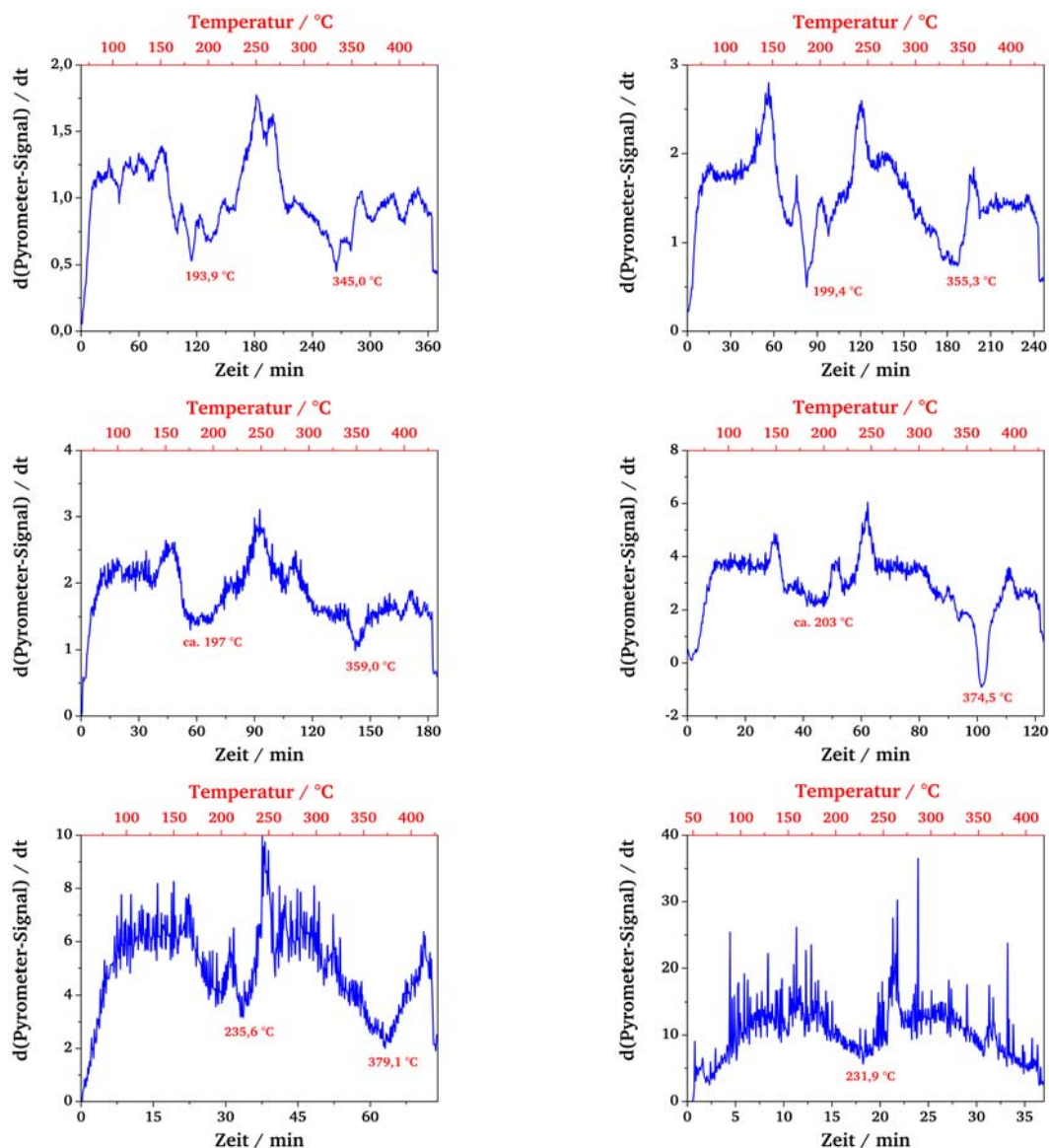
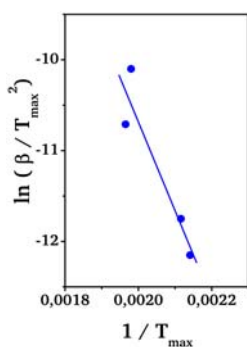


Abb. 9-52: Die Abbildung zeigt die Ableitung des interpolierten Datenverlaufs (blaue Linie) bei der thermischen Zersetzung von Silbercarbonat unter Stickstoff. Die Einwaage betrug jeweils 200 mg (Verreibung von 5 % (g g^{-1}) Ag_2CO_3 in KBr), der Volumenstrom 100 mL min^{-1} und $\beta = 1, 1,5, 2, 3, 5$ und 10 K min^{-1} (von links oben nach rechts unten).

Tab. 9-16: Eingestellte Heizraten β , korrigierte Heizraten β_{kor} und zugehörige Temperaturen T_{max} der Prozesse bei der thermischen Zersetzung von Silbercarbonat. Daten, die in die Berechnung der Aktivierungsenergie eingehen, sind fett gedruckt. Die *nicht* für den TP-ARRHENIUS-Plot berücksichtigten Werte sind grau dargestellt.

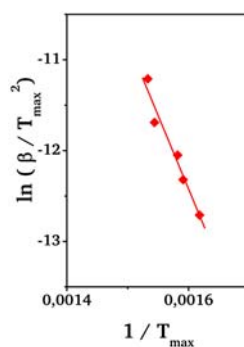
Heizrate		1. Prozess		2. Prozess	
$\beta / (\text{K min}^{-1})$	$\beta_{\text{kor}} / (\text{K min}^{-1})$	$T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}} / \text{K}$	$T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}} / \text{K}$
1,0	1,2	193,9	467,1	345,0	618,2
1,5	1,8	199,4	472,6	355,3	628,5
2,0	2,3	-	-	359,0	632,2
3,0	3,5	203,1	476,3	374,5	647,7
5,0	5,8	235,6	508,8	379,1	652,3
10,0	10,5	231,9	505,1	-	-



$$y = -9787 x + 8,9$$

$$R^2 = 0,8885$$

$$E_a = 81 \pm 20 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$y = -16320 x + 13,7$$

$$R^2 = 0,9601$$

$$E_a = 136 \pm 16 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Abb. 9-53: Die Temperatur-Programmierten ARRHENIUS-Plots für die thermische Zersetzung von Silbercarbonat.

9.6.2 Silbercarbonat unter Ethylen

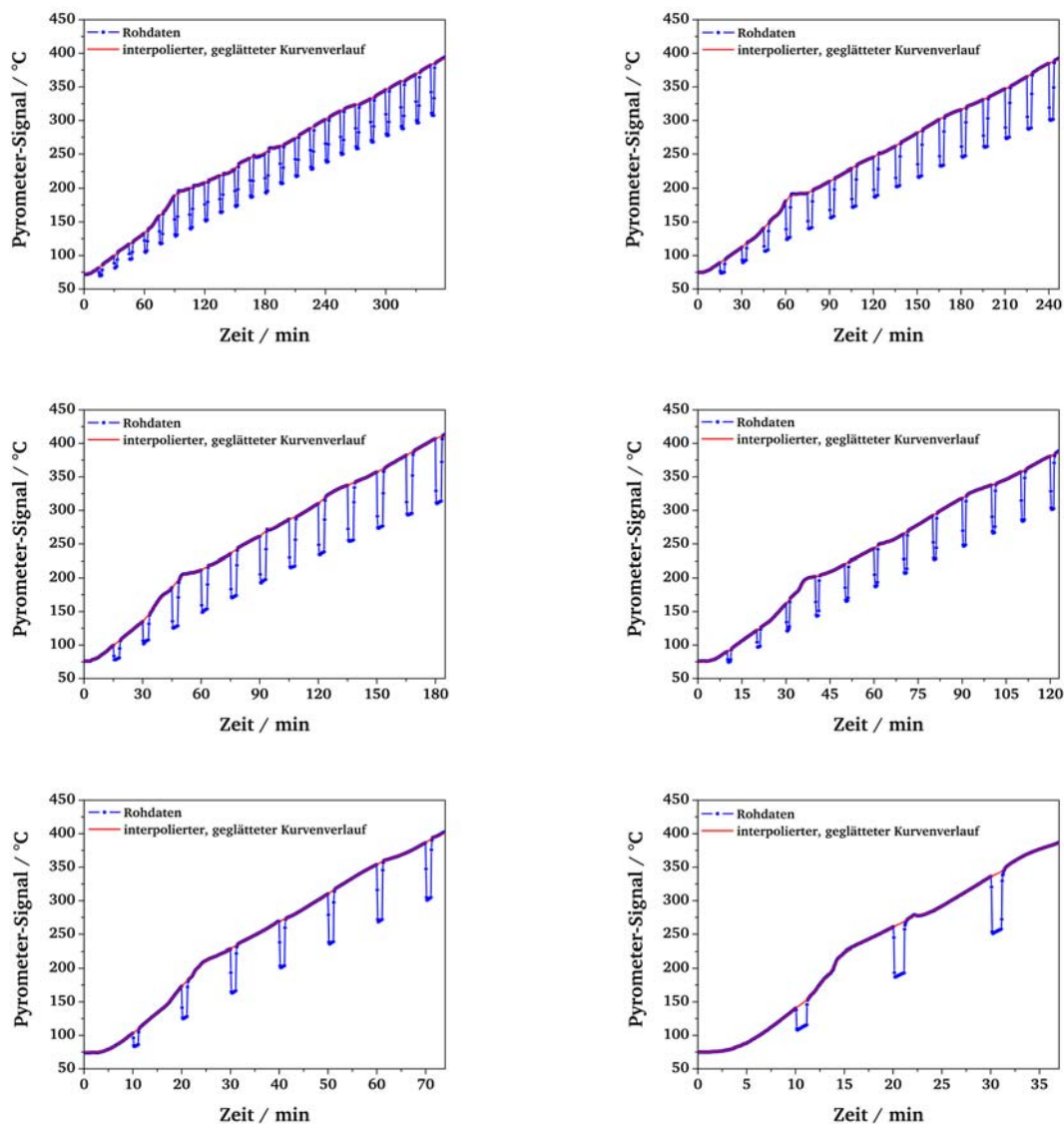


Abb. 9-54: Die Abbildung zeigt das Pyrometer-Signal (blaue Datenpunkte) und dessen interpolierten, geglätteten Verlauf (rote Linie) bei der Reduktion von Silbercarbonat mit Ethylen. Die Einwaage betrug jeweils 200 mg (Verreibung von 5 % (g g^{-1}) Ag_2CO_3 in KBr), der Volumenstrom 100 mL min^{-1} ($\varphi_{\text{Ethylen}} = 10 \% (\text{L L}^{-1})$) und $\beta = 1, 1,5, 2, 3, 5$ und 10 K min^{-1} (von links oben nach rechts unten).

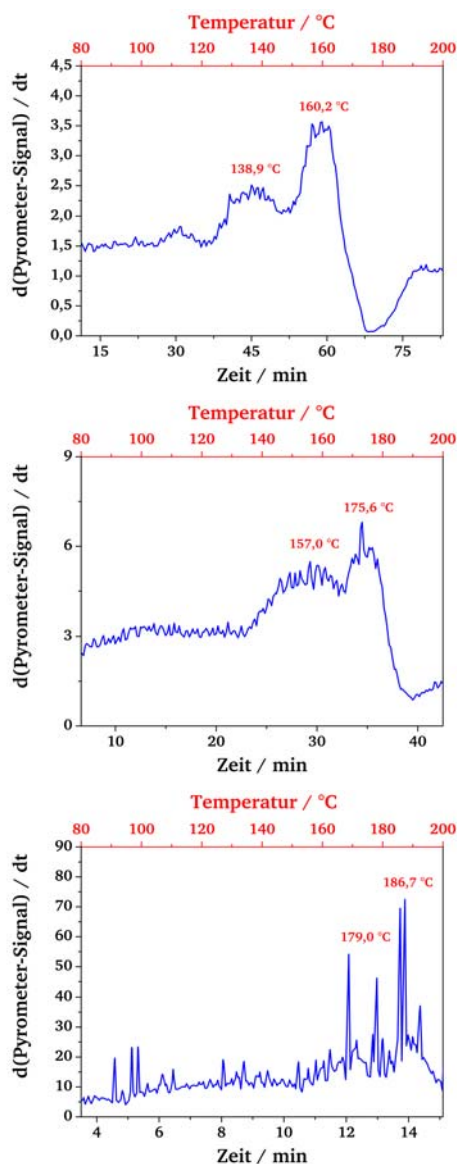
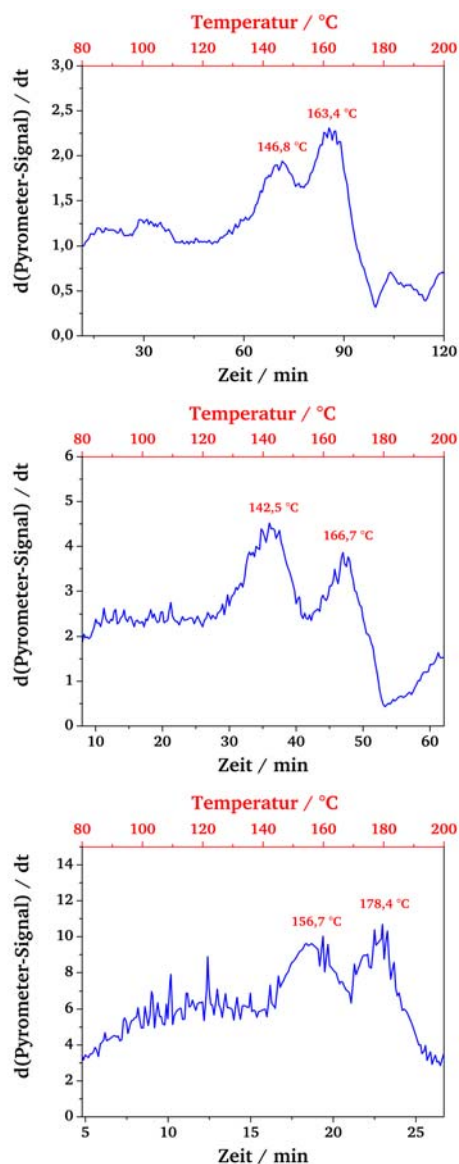


Abb. 9-55: Die Abbildung zeigt die Ableitung des interpolierten Datenverlaufs (blaue Linie) bei der Reduktion von Silbercarbonat mit Ethylen. Die Einwaage betrug jeweils 200 mg (Verreibung von 5 % (g g^{-1}) Ag_2CO_3 in KBr), der Volumenstrom 100 mL min^{-1} ($\varphi_{\text{Ethylen}} = 10 \% (\text{L L}^{-1})$) und $\beta = 1, 1,5, 2, 3, 5$ und 10 K min^{-1} (von links oben nach rechts unten).

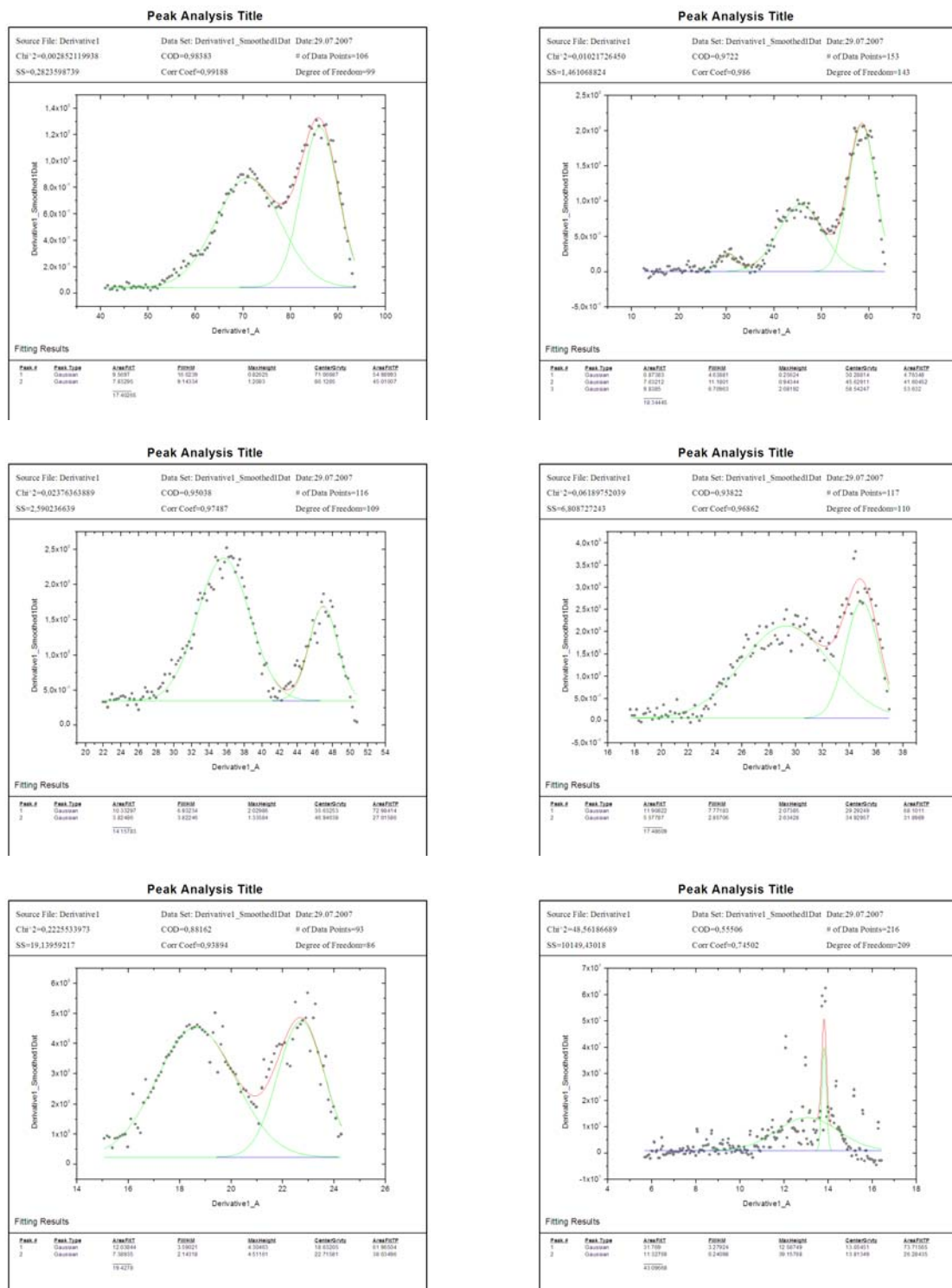
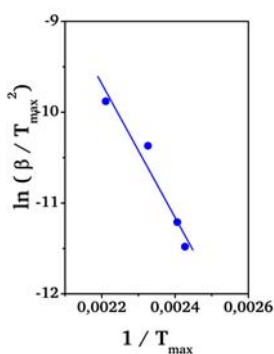


Abb. 9-56: Die Abbildung zeigt für die TP-Reduktion von Silbercarbonat mit Ethylen die Entfaltung der beiden Prozesse über Anpassung an eine GAUß-Verteilung (mittels Peak Fitting Modul von ORIGINPRO 7.0, $\beta = 1, 1.5, 2, 3, 5$ und 10 K min^{-1} (von links oben nach rechts unten).

Tab. 9-17: Eingestellte Heizraten β , korrigierte Heizraten β_{kor} und zugehörige Temperaturen T_{max} der Prozesse bei der TP-Reduktion von Silbercarbonat mit Ethylen. Daten, die in die Berechnung der Aktivierungsenergie eingehen, sind fett gedruckt. Die *nicht* für den TP-ARRHENIUS-Plot berücksichtigten Werte sind grau dargestellt.

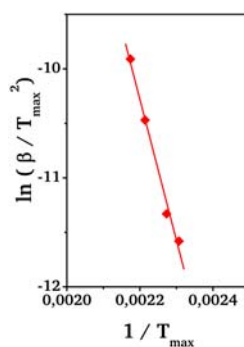
Heizrate		1. Prozess		2. Prozess	
$\beta / (\text{K min}^{-1})$	$\beta_{\text{kor}} / (\text{K min}^{-1})$	$T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}} / \text{K}$	$T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}} / \text{K}$
1,0	1,2	146,8	420,0	163,4	436,6
1,5	1,8	138,9	412,1	160,2	433,4
2,0	2,3	142,5	415,7	166,7	439,9
3,0	3,5	157,0	430,2	175,6	448,8
5,0	5,8	156,7	429,9	178,4	451,6
10,0	10,5	179,0	452,2	186,7	459,9



$$y = -7399 x + 6,6$$

$$R^2 = 0,9486$$

$$E_a = 62 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$y = -12890 x + 18,1$$

$$R^2 = 0,9891$$

$$E_a = 107 \pm 8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Abb. 9-57: Die Temperatur-Programmierten ARRHENIUS-Plots für die beiden Prozesse der Reduktion von Silbercarbonat mit Ethylen.

9.6.3 Silbercarbonat unter Propylen

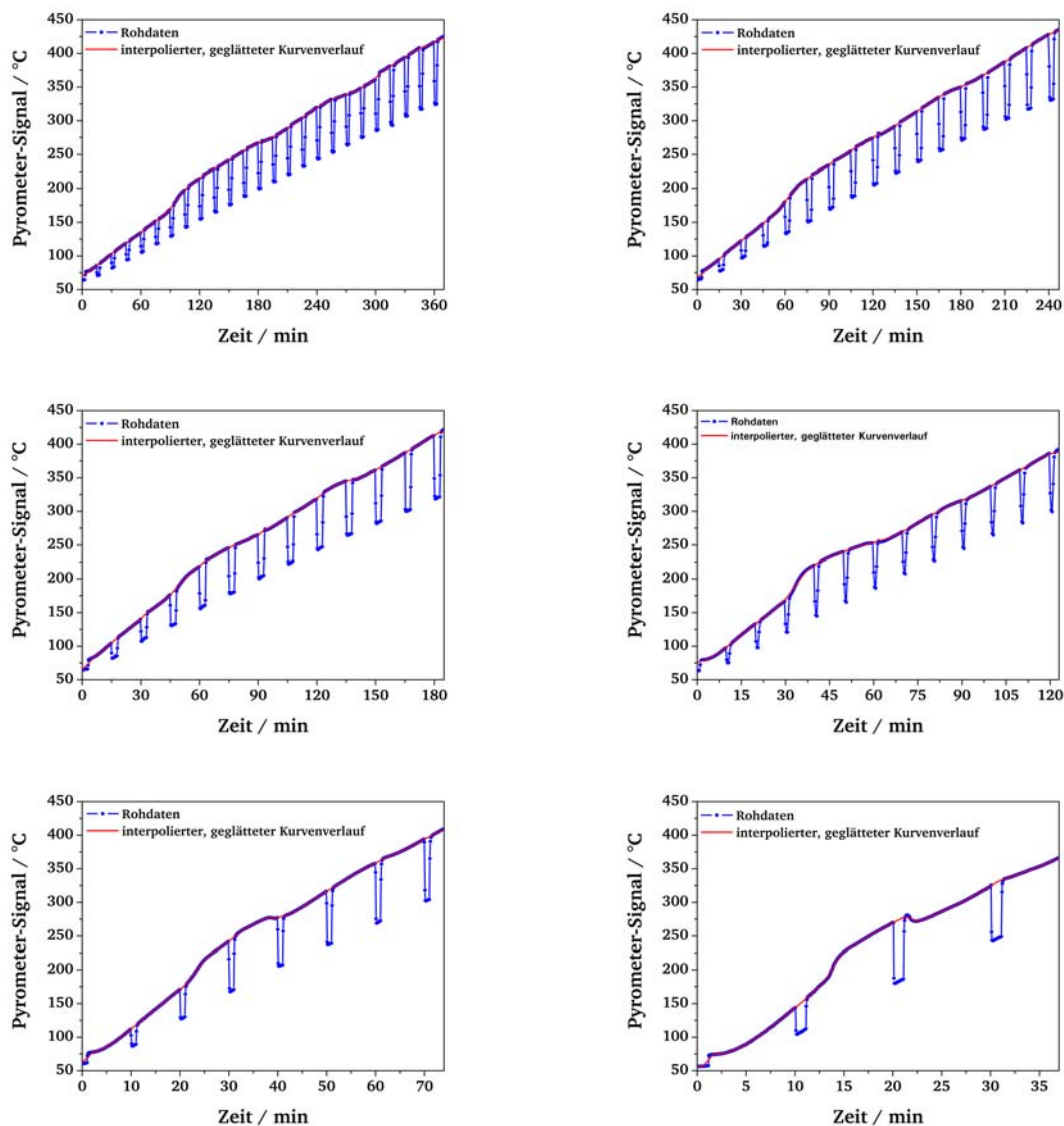


Abb. 9-58: Die Abbildung zeigt das Pyrometer-Signal (blaue Datenpunkte) und dessen interpolierten, geglätteten Verlauf (rote Linie) bei der Reduktion von Silbercarbonat mit Propylen. Die Einwaage betrug jeweils 200 mg (Verreibung von 5 % (g g^{-1}) Ag_2CO_3 in KBr), der Volumenstrom 100 mL min^{-1} ($\varphi_{\text{Propylen}} = 10 \% (\text{L L}^{-1})$) und $\beta = 1, 1,5, 2, 3, 5$ und 10 K min^{-1} (von links oben nach rechts unten).

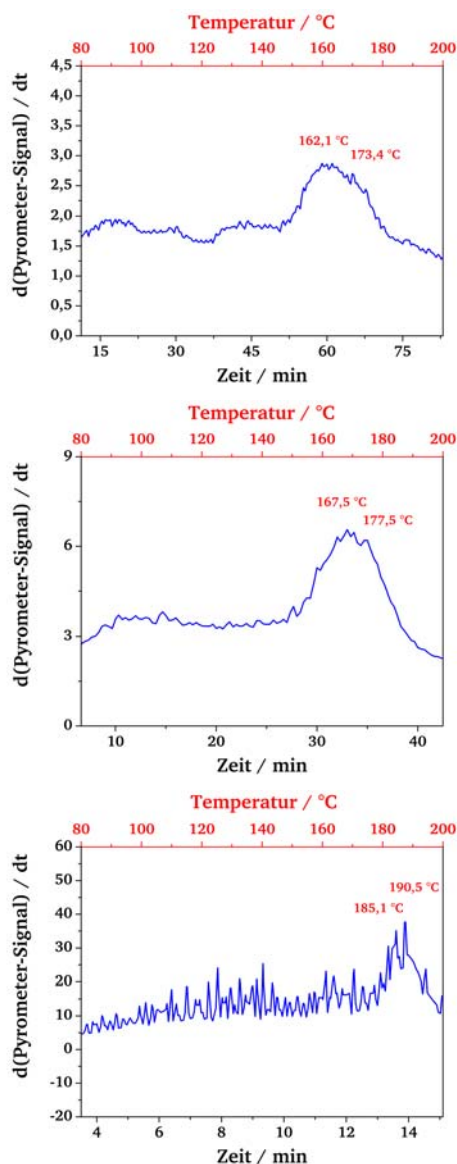
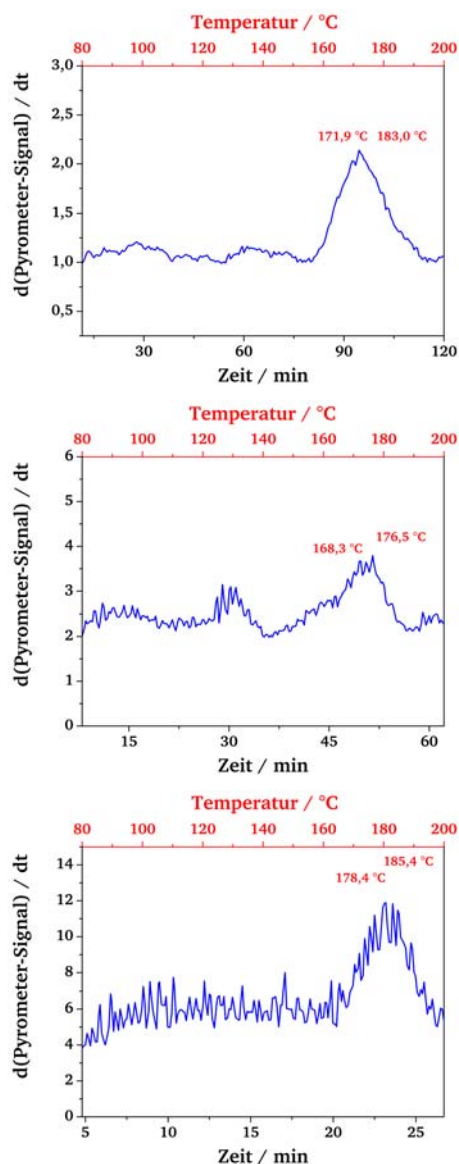


Abb. 9-59: Die Abbildung zeigt die Ableitung des interpolierten Datenverlaufs (blaue Linie) bei der Reduktion von Silbercarbonat mit Propylen. Die Einwaage betrug jeweils 200 mg (Verreibung von 5 % (g g^{-1}) Ag_2CO_3 in KBr), der Volumenstrom 100 mL min^{-1} ($\varphi_{\text{Propylen}} = 10 \% (\text{L L}^{-1})$) und $\beta = 1, 1,5, 2, 3, 5$ und 10 K min^{-1} (von links oben nach rechts unten).

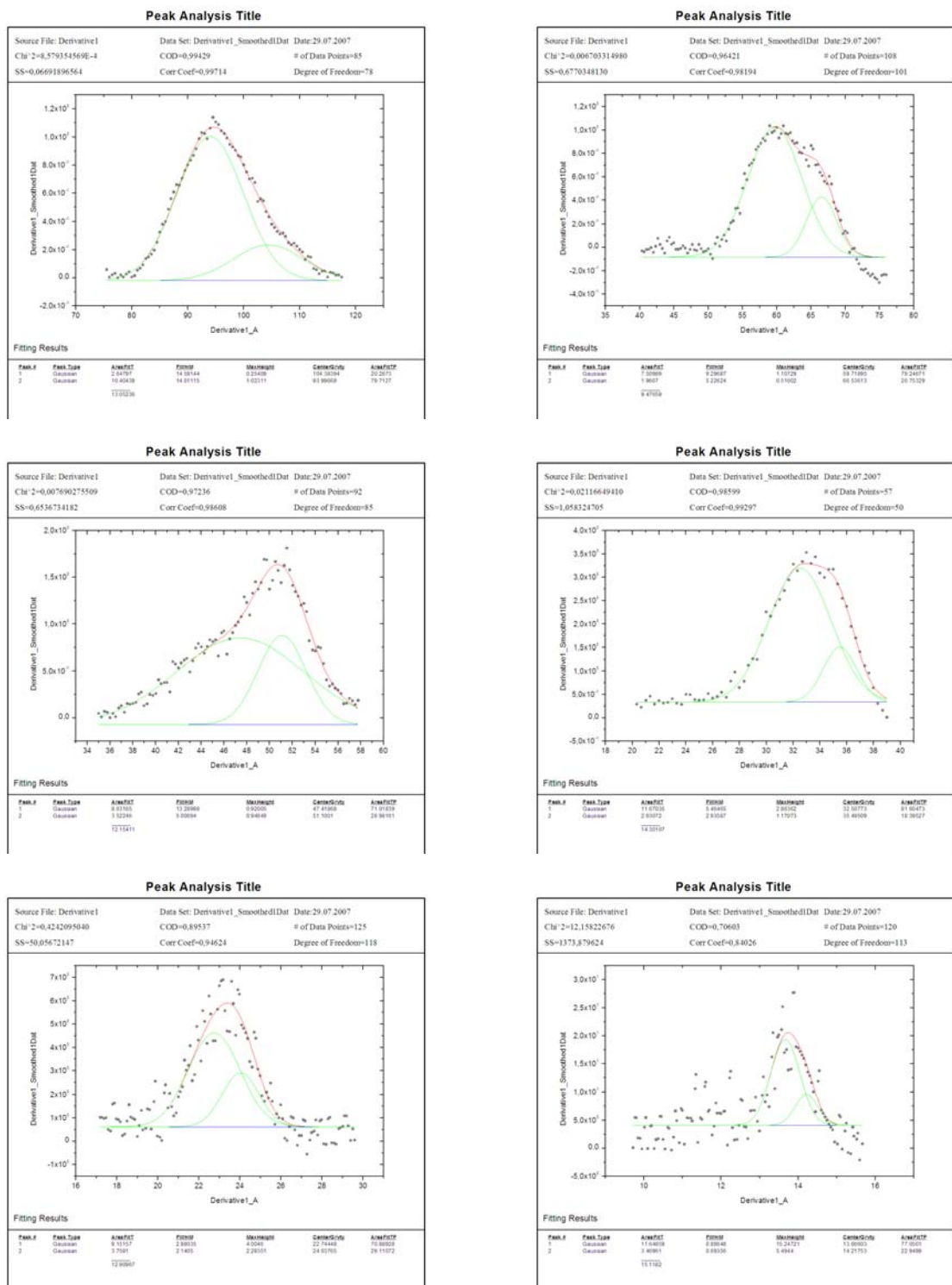
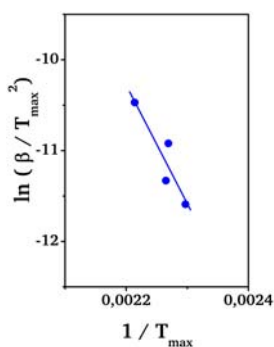


Abb. 9-60: Die Abbildung zeigt für die TP-Reduktion von Silbercarbonat mit Propylen die Entfaltung der beiden Prozesse über Anpassung an eine GAUß-Verteilung (mittels Peak Fitting Modul von ORIGINPRO 7.0, $\beta = 1, 1.5, 2, 3, 5$ und 10 K min^{-1} (von links oben nach rechts unten).

Tab. 9-18: Eingestellte Heizraten β , korrigierte Heizraten β_{kor} und zugehörige Temperaturen T_{max} der Prozesse bei der TP-Reduktion von Silbercarbonat mit Propylen. Daten, die in die Berechnung der Aktivierungsenergie eingehen, sind fett gedruckt. Die *nicht* für den TP-ARRHENIUS-Plot berücksichtigten Werte sind grau dargestellt.

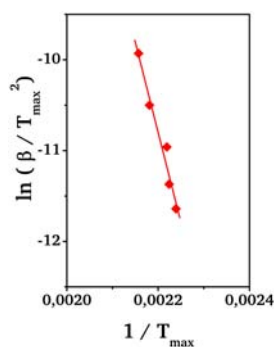
Heizrate		1. Prozess		2. Prozess	
$\beta / (\text{K min}^{-1})$	$\beta_{\text{kor}} / (\text{K min}^{-1})$	$T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}} / \text{K}$	$T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}} / \text{K}$
1,0	1,2	171,9	445,1	183,0	456,2
1,5	1,8	162,1	435,3	173,4	446,6
2,0	2,3	168,3	441,5	176,5	449,7
3,0	3,5	167,5	440,7	177,5	450,7
5,0	5,8	178,4	451,6	185,4	458,6
10,0	10,5	185,1	458,3	190,5	463,7



$$y = -12984 x + 18,3$$

$$R^2 = 0,8398$$

$$E_a = 108 \pm 33 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$y = -19713 x + 32,6$$

$$R^2 = 0,9643$$

$$E_a = 164 \pm 18 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Abb. 9-61: Die Temperatur-Programmierten ARRHENIUS-Plots für die Reduktion von Silbercarbonat mit Propylen.

9.6.4 Silbercarbonat unter Wasserstoff

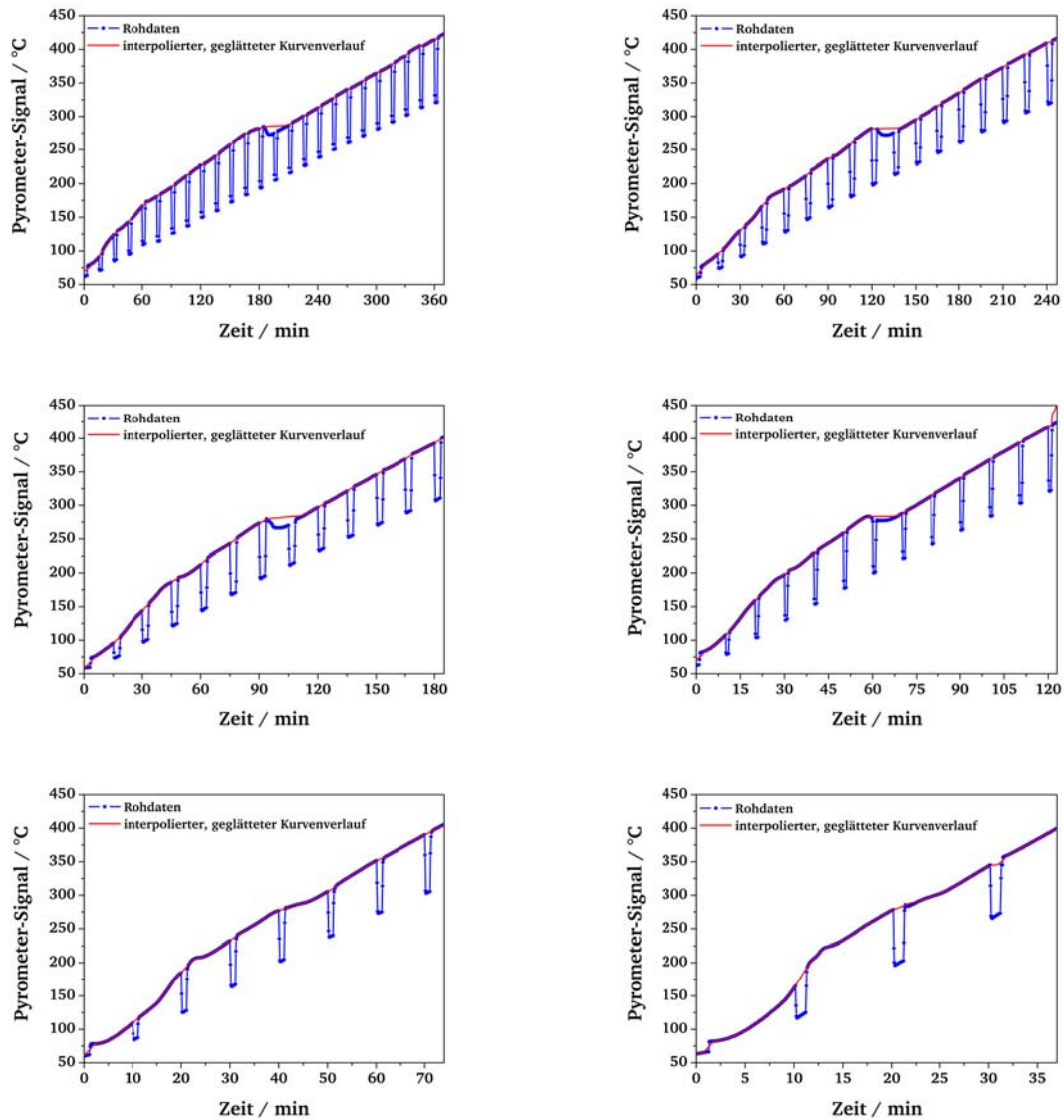


Abb. 9-62: Die Abbildung zeigt das Pyrometer-Signal (blaue Datenpunkte) und dessen interpolierten, geglätteten Verlauf (rote Linie) bei der Reduktion von Silbercarbonat mit Wasserstoff. Die Einwaage betrug jeweils 200 mg (Verreibung von 5 % (g g^{-1}) Ag_2CO_3 in KBr), der Volumenstrom 100 mL min^{-1} ($\varphi_{\text{Wasserstoff}} = 10 \% (\text{L L}^{-1})$) und $\beta = 1, 1,5, 2, 3, 5$ und 10 K min^{-1} (von links oben nach rechts unten).

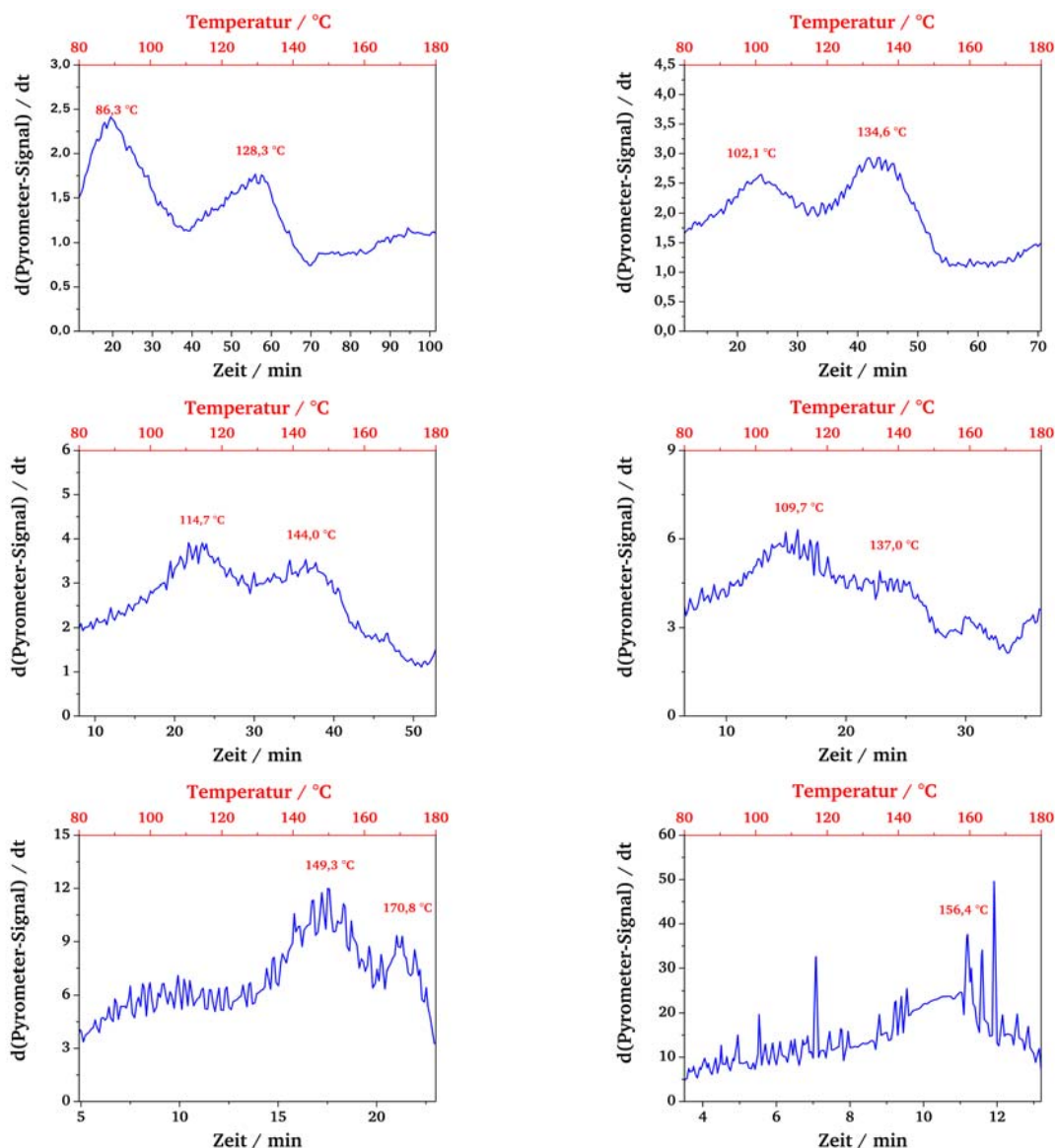


Abb. 9-63: Die Abbildung zeigt die Ableitung des interpolierten Datenverlaufs (blaue Linie) bei der Reduktion von Silbercarbonat mit Wasserstoff. Die Einwaage betrug jeweils 200 mg (Verreibung von 5 % (g g^{-1}) Ag_2CO_3 in KBr), der Volumenstrom 100 mL min^{-1} ($\phi_{\text{Wasserstoff}} = 10 \% (\text{L L}^{-1})$) und $\beta = 1, 1,5, 2, 3, 5$ und 10 K min^{-1} (von links oben nach rechts unten).

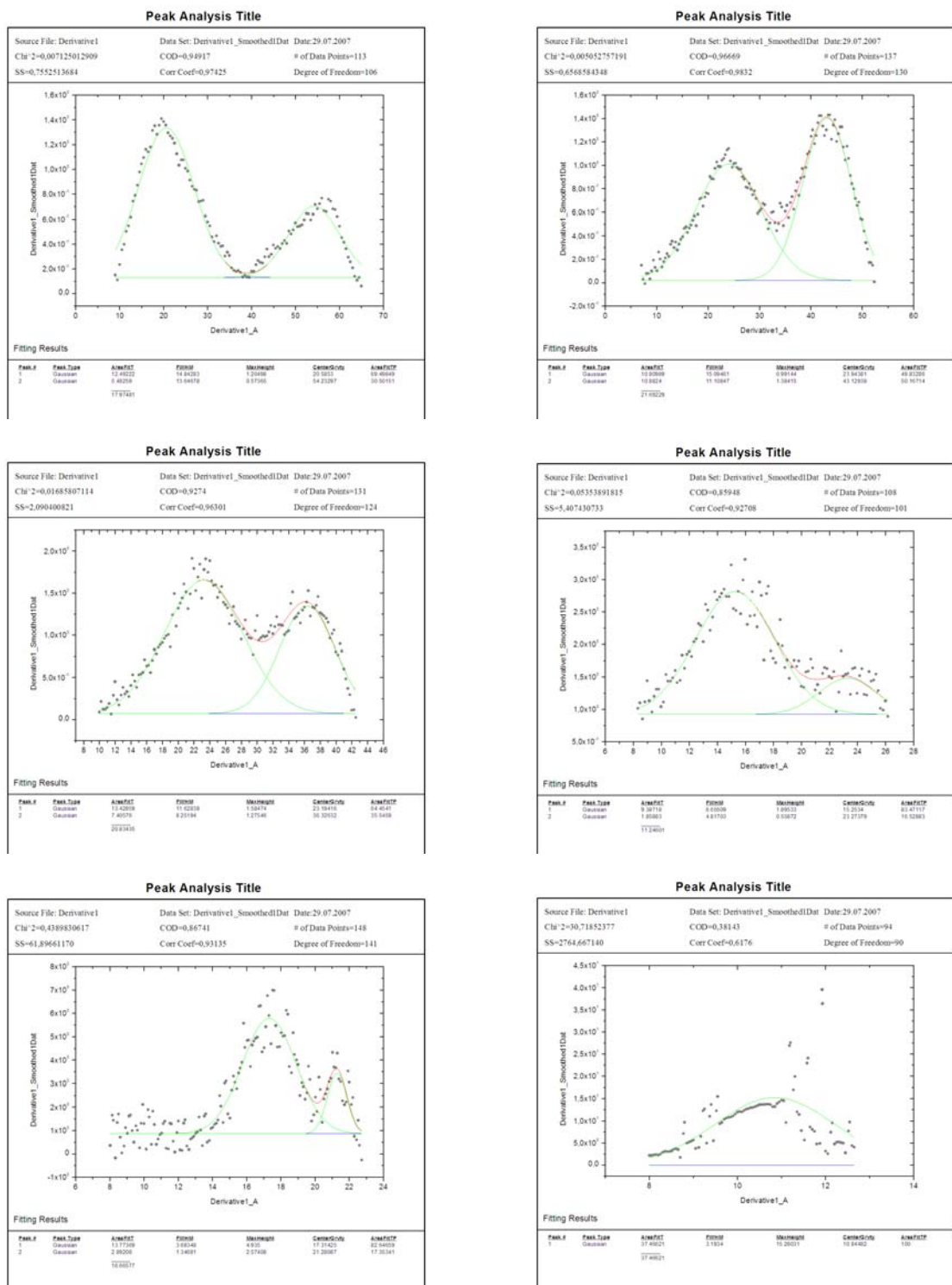
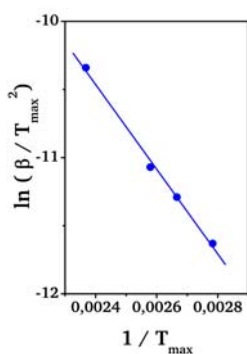


Abb. 9-64: Die Abbildung zeigt für die TP-Reduktion von Silbercarbonat mit Wasserstoff die Entfaltung des Prozesses über Anpassung an eine GAUß-Verteilung (mittels Peak Fitting Modul von ORIGINPRO 7.0, $\beta = 1, 1.5, 2, 3, 5$ und 10 K min^{-1} (von links oben nach rechts unten).

Tab. 9-19: Eingestellte Heizraten β , korrigierte Heizraten β_{korr} und zugehörige Temperaturen T_{max} der Prozesse bei der TP-Reduktion von Silbercarbonat mit Wasserstoff. Daten, die in die Berechnung der Aktivierungsenergie eingehen, sind fett gedruckt. Die *nicht* für den TP-ARRHENIUS-Plot berücksichtigten Werte sind grau dargestellt.

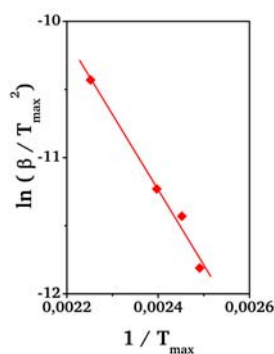
Heizrate		1. Prozess		2. Prozess	
$\beta / (\text{K min}^{-1})$	$\beta_{korr} / (\text{K min}^{-1})$	$T_{max} / ^\circ\text{C}$	T_{max} / K	$T_{max} / ^\circ\text{C}$	T_{max} / K
1,0	1,2	86,3	359,3	128,3	401,5
1,5	1,8	102,1	375,1	134,6	407,8
2,0	2,3	114,7	387,7	144,0	417,2
3,0	3,5	109,7	382,7	137,0	410,2
5,0	5,8	149,3	422,3	170,8	422,5
10,0	10,5	86,3	359,3	156,4	429,6



$$y = -3107 x - 3,0$$

$$R^2 = 0,9953$$

$$E_a = 26 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$y = -5513 x + 2,0$$

$$R^2 = 0,9865$$

$$E_a = 46 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Abb. 9-65: Die Temperatur-Programmierten ARRHENIUS-Plots für die Reduktion von Silbercarbonat mit Wasserstoff.

9.7 Skripte zur automatisierten Aufnahme von DRIFT-Spektren

```
L,file=D:\mctstandard.clm
W,id=1,count=14
R,wait=5,focus=reference
B,wait=178,scans=900
R,wait=5,focus=sample
S,wait=178,scans=900
S,wait=178,scans=900
S,wait=178,scans=900
S,wait=178,scans=900
W,id=1
R,wait=5,focus=reference
B,wait=180,scans=900
R,wait=5,focus=sample
S,wait=170,scans=900
```

Abb. 9-66: Skript zur automatisierten Aufnahme von DRIFT-Spektren mit Heizraten von 1, 1,5 und 2 K min⁻¹ nach Kap. 4.3.4.

```
L,file=D:\mctstandard.clm
W,id=1,count=10
R,wait=5,focus=reference
B,wait=59,scans=280
R,wait=5,focus=sample
S,wait=59,scans=280
S,wait=59,scans=280
S,wait=59,scans=280
S,wait=59,scans=280
S,wait=59,scans=280
S,wait=59,scans=280
S,wait=59,scans=280
S,wait=59,scans=280
S,wait=59,scans=280
S,wait=59,scans=280
W,id=1
R,wait=5,focus=reference
B,wait=180,scans=800
R,wait=5,focus=sample
S,wait=170,scans=800
```

Abb. 9-67: Skript zur automatisierten Aufnahme von DRIFT-Spektren mit Heizraten von 3, 5 und 10 K min⁻¹ nach Kap. 4.3.4.

9.8 Makro zur Glättung der Pyrometrie-Rohdaten

```
Sub RefDatenLöschen()  
    blattname = "Tabelle"           'Name der Tabelle  
    x = 4                          'Startzeile  
    z = 1000                      'Endzeile  
    d = 0                        'Schrittzähler  
    flag1 = 1                    '1=Wert ok, 0=Wert interpolieren  
  
    Sheets.Add.Name = "log"  
    Worksheets("Log").Cells(1, 1).Value = "x"  
    Worksheets("Log").Cells(1, 2).Value = "y"  
    Worksheets("Log").Cells(1, 3).Value = "flag1"  
    Worksheets("Log").Cells(1, 4).Value = "d"  
    Worksheets("Log").Cells(1, 5).Value = "inkrement"  
    Worksheets("Log").Cells(1, 6).Value = "werta"  
    Worksheets("Log").Cells(1, 7).Value = "wertneu"  
    Worksheets("Log").Cells(1, 8).Value = "wertb"  
    Worksheets("Log").Cells(1, 9).Value = "wert1"  
    Worksheets("Log").Cells(1, 10).Value = "wert2"  
    Worksheets("Log").Cells(1, 11).Value = "Rohdaten"  
    Worksheets("Log").Cells(1, 12).Value = "neuer Wert"  
  
    For y = x + 1 To z  
        werta = Worksheets(blattname).Cells(x, 2).Value 'unterer Wert  
        wertb = Worksheets(blattname).Cells(y, 2).Value 'oberer Wert  
  
        Worksheets("Log").Cells(y, 6).Value = werta  
        Worksheets("Log").Cells(y, 11).Value = werta  
        Worksheets("Log").Cells(y, 8).Value = wertb  
  
        'vergleiche oberen und unteren Wert  
  
        If (wertb - werta) > -0.2 Then 'wenn alles ok  
            Worksheets(blattname).Cells(x, 9).Value = werta 'dann schreibe Rohwert  
  
        If wertneu > werta Then  
            Worksheets(blattname).Cells(x, 9).Value = wertneu  
        End If  
  
        Worksheets("Log").Cells(y, 7).Value = werta  
  
        x = y 'nur wenn alles ok!  
  
        If d > 0 Then 'wenn *vorheriger*  
            'Schritt nicht ok  
            flag1 = 0 'dann setze flag=0  
            Worksheets("Log").Cells(y, 3).Value = flag1  
        End If  
        Else  
            d = d + 1 'wenn nicht ok,  
                    'zähle Schritte für  
                    'Interpolation  
            Worksheets("Log").Cells(y, 4).Value = d  
        End If
```

Abb. 9-68: EXCEL-Makro zum Glätten der Rohdaten aus der Pyrometrie (vgl. Kap. 5.4.1).

9.9 Abkürzungsverzeichnis

9.9.1 Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
ATR	Abgeschwächte Totalreflexions-Spektroskopie
BET	Brunauer, Emmet und Teller
BO	Butylenoxid (3,4-Epoxi-1-buten)
DIN	Deutsches Institut für Normung
DRIFTS	Diffuse-Reflexions-Infrarot-Spektroskopie
DRS	Diffuse-Reflexions-Spektroskopie
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
DTA	Differenzialthermoanalyse
DTG	Differenzthermogravimetrie
E	Extinktionsspektrum
EDX	Energiedispersiver Röntgenanalytik
EELS	Elektron-Energieverlust-Spektroskopie
EGA	Evolved-Gas-Analysis
EO	Ethylenoxid
FT	Fourier Transformation
GC	Gaschromatographie
ICTAC	Internationale Confederation for the Thermal Analysis and Calorimetry
IDE	Integrierte Entwicklungsumgebung
IR	Infrarot
K	Absorptionsmodul
L_{λ}	Spektrale Energiedichte
LEED	Low Energy Electron Diffraction
MCT	Mercury-Cadmium-Telluride-Detektor
MS	Massenspektrometrie
PE	Polyethylen
PO	Propylenoxid
PP	Polypropylen
QMS	Quadrupol-Massenspektrometer
R _g	Reflexionsgrad
R_{∞}	Reflexionsgrad bei unendlicher Schicht dicke
RAS	Reflexions-Absorptions-Spektroskopie
REM	Raster-Elektron-Mikroskopie
S	Streumodul
SAO	Surface Atomic Oxyradical
STP	Standard conditions for temperature and pressure
TA	Thermische Analyse
TG	Thermogravimetrie
TP	Temperatur-Programmiert
TPD	Temperatur-Programmierte-Desorption
TPR	Temperatur-Programmierte-Reduktion
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
VOC	Volatile Organic Compounds
XPS	X-Ray Photon Spectroscopy
XRD	Röntgenbeugung

9.9.2 Griechische Symbole

Symbol	Bedeutung	Einheit
$\alpha(t)$	Reduktionsgrad	-
$\alpha(\lambda)$	Absorptionsgrad	-
β	Heizrate	K min ⁻¹
Δ	Differenz	-
ΔH	Reaktionsenthalpie	kJ mol ⁻¹
ε	Emissionsgrad	-
λ	Wellenlänge	m
μ	„Mikro-“	10 ⁻⁶
ν	Frequenz	Hz = s ⁻¹
$\tau(\lambda)$	Transmissionsgrad, Transmissivität	-
π	Kreiszahl	(3,1416)
$\rho(\lambda)$	Reflexionsgrad	-
$\rho(\nu, T)$	spektrale Energiedichte	J m ⁻³ Hz ⁻¹
φ	Volumenanteil	% (L L ⁻¹)

9.10 Liste der verwendeten Chemikalien

9.10.1 Feststoffe

Substanz	Spezifikation	CAS-Nummer	Lieferant
techn. EO-Katalysator	17 % (g g ⁻¹) Ag		EC Erdölchemie, Darstellung nach [ALT-81]
Silber(I)oxid	93 % (g g ⁻¹) Ag	20667-12-3	Degussa
Silber(I,III)oxid	86-87 % (g g ⁻¹) Ag	1301-96-8	Degussa
Silbercarbonat	>99,0 % (g g ⁻¹)	534-16-7	Fluka
Kaliumbromid	Uvasol für die IR-Spektroskopie	7758-02-3	Merck
α-Aluminiumoxid	99,9 % (g g ⁻¹)	1344-28-1	Aldrich

9.10.2 Gase

Substanz	Spezifikation	CAS-Nummer	Lieferant
Ethylen	2.8	74-85-1	Linde
Propylen	2.8	115-07-1	BASF
Sauerstoff	3.5	7782-44-7	Linde
Stickstoff	5.0	7727-37-9	Linde
Wasserstoff	5.0	1333-74-0	Linde
Stickstoff/Helium	5 % (L L ⁻¹) He		Linde

9.11 Liste der verwendeten Geräte

9.11.1 Thermogravimetrie

Gerät	Hersteller/Lieferant	Ort
Seiko TG/DTA 220	C3-Analysentechnik GmbH	Baldham
Massedurchflussregler 5850TR	Brooks/ Wagner Mess- und Regeltechnik GmbH	Offenbach
Gasleitungen	CS Chromatographie Service GmbH	Langerwehe
Fittings für Gasversorgung	Swagelok/ B.E.S.T. Ventil + Fitting GmbH	Maintal-Dörnigheim
Druckminderer	Fa. Riegler & Co. KG	Bad Urach

9.11.2 Massenspektrometrie

Gerät	Hersteller/Lieferant	Ort
Massenspektrometer Balzers QMG 511 System (Analysator QMA 150, HF Generator QMH 511 und Steuergerät QMS 511)	Pfeiffer-Balzers GmbH	Asslar
Massedurchflussmesser und -regler F-201C-FA-11-V	Bronkhorst Hi-Tec/ Wagner Mess- und Regeltechnik GmbH	Offenbach
203 Sechswegepneumatikventile	Valco/ CS-Chromatographie GmbH	Langerwehe
Asco Dreiwegeventile	Asco GmbH	Ratingen
Temperaturbegrenzer	Winkler GmbH	Heidelberg
ADM Interface	Datalog GmbH	Mönchengladbach
Messwerterfassungskarte	Intelligent Instrumentation GmbH	Leinfelden- Echterdingen
Universalregler 818	Eurotherm Regler GmbH	Limburg
Badthermostat K6D	Huber Kältemaschinenbau GmbH	Offenburg-
Fittings für Gasversorgung	Swagelok/ B.E.S.T. Ventil + Fitting GmbH	Maintal-Dörnigheim
Software	Hersteller/Lieferant	Ort
Dasy-Lab-Messwerterfassungssoftware	Datalog GmbH	Mönchengladbach
Visual Designer Messwerterfassungssoftware	Intelligent Instrumentation GmbH	Leinfelden- Echterdingen

9.11.3 DRIFT-Spektroskopie

Gerät	Hersteller/Lieferant	Ort
Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer FTS 175 C	BIO-RAD	Krefeld
Dreidimensionaler Praying-Mantis-Zusatz für die diffuse Reflexion	Harrick Scientific Corporation	
DRIFTS-Reaktormesszelle (Eigenentwicklung, Patentschutz beantragt)	Technische Universität	Darmstadt
PID-Regler KS 40	Philips	
Hochleistungsheizpatrone mit integriertem NiCr- Ni-Thermoelement HS/T (Durchmesser 6,5 mm, Länge 40 mm, Leistung 125 W bei 220 V)	Heinz Stegmeier GmbH	
NiCr-Ni-Thermoelemente	Temperatur Messelemente Hettstedt GmbH	
NiCr-Ni-Thermoelemente	Greisinger electronic GmbH	
Massedurchflussregler EL-FLOW	Bronkhorst Hi-Tec/ Wagner Mess- und Regeltechnik GmbH	Offenbach
Massedurchflussregler 5850TR	Brooks/ Wagner Mess- und Regeltechnik GmbH	Offenbach
Heizleitungen unterschiedlicher Länge	ISOPAD	
Heizleitungen unterschiedlicher Länge	Horst	
Kryostat Modell Unistat	Huber Kältemaschinenbau GmbH	Offenburg- Elgersweiler
Thermostate Modell HC	Julabo	
Wechselstromsteller Modell 013 und 014	Gerstel	
Mehrkanaltemperaturanzeigergerät (Eigenbau)	BASF AG	Ludwigshafen
Software	Hersteller/Lieferant	Ort
WIN-IR-Software Version 4.14	BIO-RAD	Krefeld
Win-IR Pro 3.4	Fa. Digilab	Krefeld

9.11.4 Pyrometrie

Gerät	Hersteller/Lieferant	Ort
Pyrometer Thermalert SX, Modell DDJTXSLTCF1L2	Raytek GmbH, ISF GmbH	Büdingen

Software	Hersteller/Lieferant	Ort
DataTemp Multidrop 4.1	Raytek GmbH, ISF GmbH	Büdingen

9.11.5 Rasterelektronenmikroskopie

Gerät	Hersteller/Lieferant	Ort
Rasterelektronenmikroskop XL 30 FEG	Philips	
EDX	Noran Instruments Inc.	

Software	Hersteller/Lieferant	Ort
Noran Voyager 2.0	Noran Instruments Inc.	

ARNDT GRIEBEL

DARMSTADT, 07. Dezember 2009

Hintere Ortsstraße 9-11/4

2325 Himberg

ÖSTERREICH

Eidstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbständig
und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Dipl.-Ing Arndt Griebel



ARNDT GRIEBEL

DARMSTADT, 07. Dezember 2009

Hintere Ortsstraße 9-11/4

2325 HIMBERG

ÖSTERREICH

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Dipl.-Ing Arndt Griebel

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	ARNDT GRIEBEL
Anschrift	Hintere Ortsstraße 9-11/4 2325 HIMBERG, ÖSTERREICH
Geburtsdatum	24.09.1972
Geburtsort	PLETTENBERG
Familienstand	verheiratet

Schulbildung

1979 – 1983	MARTIN-LUTHER-SCHULE, PLETTENBERG
1983 – 1985	Förderstufe der ADOLF-REICHWEIN-SCHULE, HEUSENSTAMM
1985 – 1992	ADOLF-REICHWEIN-GYMNASIUM, HEUSENSTAMM
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife	

Wehrdienst

1992 – 1993	Grundwehrdienst, zuletzt 7. MSG, NEUSTADT i.H.
-------------	--

Studium

10/1993 – 09/2000	Studium der Chemie an der TECHNISCHE UNIVERSITÄT DARMSTADT, DEUTSCHLAND. Diplomarbeit: Untersuchungen in situ zur silberkatalysierten Epoxidierung von Ethen via DRIFT-Spektroskopie.
09/2000	Abschluss: Dipl.-Ing. (Chemie)
09/1996 – 09/1997	ERASMUS-Stipendium an der UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA, BARCELONA, SPANIEN.
seit 09/2000	Promotion: Zur Rolle der Silberoxide bei der Heterogen Katalysierten Epoxidation von Ethylen.

Beruf

09/2000 – 09/2004	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am ERNST BERL-INSTITUT FÜR TECHNISCHE UND MAKROMOLEKULARE CHEMIE der TU DARMSTADT
seit 06/2005	Prozessingenieur und Technologe im Bereich Petrochemie bei OMV REFINING & MARKETING, SCHWECHAT, ÖSTERREICH.
05/2007 – 12/2007	Entsendung zu BOREALIS OLEFINS, PORVOO, FINNLAND.

Dipl.-Ing Arndt Griebel